



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ALESSANDRA PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS
EMISSORES DE LUZ**

**Florianópolis/SC
2010**

ALESSANDRA PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS
EMISSORES DE LUZ**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Catarina
(UFSC), como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Dr. Ivan Hemulth Bechtold

Co-orientador: Dr. Welber G. Quirino

**Florianópolis/SC
2010**

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

P436d Pereira, Alessandra

Desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de Luz [dissertação] / Alessandra Pereira ; orientador, Ivan Hemulth Bechtold. - Florianópolis, SC, 2010.

101 p.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

Inclui referências

1. Física. 2. Eletroluminescência. 3. Filmes finos. I. Bechtold, Ivan Hemulth. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

ALESSANDRA PEREIRA

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS ORGÂNICOS
EMISSORES DE LUZ**

Esta Dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título de Mestre em Física no Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis 18 de março de 2010.

Prof. Dr. Roberto Cid Fernandes Jr.
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

Banca Examinadora:

Dr. Ivan Hemulth Bechtold
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

Dr. Welber Gianini Quirino
Co-orientador
Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e
Qualidade Industrial - INMETRO

Dra. Françoise Toledo Reis
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

Dr. Roberto Mendonça Faria
Universidade de São Paulo/USP-IFSC

À minha Família e ao meu noivo Robson.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Ivan Helmuth Bechtold, pela paciência, atenção e carinho durante este período. E por me ensinar que a nobreza de um grande mestre está em sua simplicidade.

Ao meu co-orientador, Dr. Welber Gianini Quirino, por seu otimismo inabalável, sua atenção e paciência inesgotável, e por todos os ensinamentos.

Ao Professor Hugo Gallardo (Departamento de Química/UFSC) e todos os estudantes que fazem parte de seu Grupo, principalmente, o Dr. Gilmar Conte pelos complexos orgânicos sintetizados, pelos trabalhos e discussões em conjunto realizados nestes anos.

Aos meus amigos do Laboratório de Sistemas Anisotrópicos (LSA) Eduardo, Juliana, André, Gisele, George, Paulo, Mariana e Daniel.

Aos professores colaboradores, Marco Cremona (Departamento de Física/PUC-RJ) e Francisco E.G. Guimarães (Instituto de Física-IFSC/USP) pelo livre acesso aos seus laboratórios, pelos trabalhos e discussões.

À Kelly, Vanessa, Rafael, Yolanda (PUC-RJ), Luis Borrero, Fernando, Regina, Mike, Ângelo (IFSC/USP), Cristiano Legnani, Rogério (INMETRO), pela ajuda, colaboração e pelo companheirismo.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Física da UFSC, pela atenção e por tudo que fizeram por mim.

A todos os amigos e colegas com quem tive a oportunidade de estudar, desde os tempos de graduação, principalmente o Luis, Daniel e Luana pelo apoio e amizade.

Ao Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO), por proporcionar a utilização de seus laboratórios de pesquisas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados da produção e caracterização de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de terras-raras. Para a produção dos dispositivos foi utilizado um sistema de alto vácuo composto por duas diferentes câmaras de deposição: “câmara de orgânicos” e “câmara de metais”, sendo que elas estão interligadas e os dispositivos passam de uma para outra sem contato com o ar. Possui também duas glove boxes de ambiente controlado. A síntese dos compostos orgânicos, bem como alguns estudos adicionais puderam ser realizadas através da colaboração com o grupo do Prof. Hugo Gallardo do Departamento de Química da UFSC. Os compostos orgânicos estudados foram classificados em dois grupos: o primeiro grupo estudado foi ([1,2,5]tiadiazol[3,4-f][1,10]fenantrolina) Tb (acetilacetona-ACAC)₃ ou (TDPHEN) Tb (ACAC)₃. Os OLEDs baseados neste complexo apresentaram uma intensa fotoluminescência com alta pureza de cor das finas transições características do íon Tb, na região do verde. No entanto, observou-se na eletroluminescência a emissão da cor laranja, sendo este resultado uma combinação de duas bandas largas. Este efeito se deve a eletrofosforescência do(s) ligante(s) e às transferências de energias ineficientes nos dispositivos. Através de dispositivos em que o complexo de Tb atuou como dopante em uma matriz na camada ativa pode-se melhorar este mecanismo de transferência de energia, resultando no aparecimento das bandas de emissões características do íon de Tb³⁺; o segundo grupo estudado foi ([1,2,5]tiadiazol[3,4f][1,10]fenantrolina) Eu (tenoiltrifluoracetona-TTA)₃ ou (TDPHEN) Eu (TTA)₃, onde os ligantes desempenham o papel de agentes absorvedores e transmissores de energia para o íon central Eu³⁺. Os OLEDs baseados neste complexo apresentaram uma notável fotoluminescência e eletroluminescência com linhas de transições características do íon Eu³⁺, na região do vermelho. Enfim, através de caracterizações elétricas foi possível perceber a baixa voltagem necessária para acender os dispositivos, tornando-os fortes candidatos a dispositivos de baixo consumo de energia.

Palavras Chave: Dispositivos orgânicos emissores de luz; OLEDs, eletroluminescência; Complexos β -dicetonatos de Terras-Raras; Filmes finos.

ABSTRACT

In this work we present the results of a study that involves the manufacture and the characterization of organic electroluminescent devices (OLEDs) based on β -diketonates Rare-Earth complexes. For the production of the devices we used a high-vacuum system composed of two different deposition chambers: "organic chamber" and "metal chamber." Since they are interconnected, the devices could be moved from the first to the other without contact with air. It also has two glove boxes with controlled environment. The synthesis of organic compounds, as well as some additional studies could be conducted through the collaboration with the group of Prof. Hugo Gallardo, Department of Chemistry, UFSC. The compounds studied were classified into two groups: the first study group ([1,2,5] thiadiazole [3,4-f] [1,10] phenanthroline) Tb (acetyl-acetona ACAC)₃ or (TDPHEN) Tb (ACAC)₃. OLEDs based on this complex showed an intense photoluminescence with high color purity of the fine characteristics of the ion transitions of Tb, in the green region. However, the electroluminescence showed orange emission, and this result is a combination of two broad bands. This effect is due to electrophosphorescence (s) of the ligand (s) and inefficient transfer of energy in the devices. Through devices in which the Tb complex acted as dopant in a matrix on the active layer, we could improve this mechanism of energy transfer, resulting in the appearance of the emission bands characteristic of the Tb³⁺ ion; the second studied group was ([1,2,5] thiadiazole [3,4 f] [1,10] phenanthroline) Eu (Thenoyltrifluoroacetone-TTA)₃ or (TDPHEN) Eu (TTA)₃, where the ligands act as absorber agents and transmitters of energy to the ion central Eu³⁺. The OLEDs based on this complex presented intense photo- and electroluminescence with high pure color emission due to the almost atomic transitions characteristic of the Eu³⁺ ion, in red. Finally, through electrical characterizations it was possible to realize the low voltage needed to ignite the devices, making them strong candidates for devices of low power consumption.

Keywords: Organic devices emitting diodes; OLEDs. electroluminescent complexes; β -diketonates of rare-earth thin films.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OLEDs	– Diodos Orgânicos Emissores de Luz, do inglês <i>Organic Light Emitting Diodes</i> .
LCD	– Display de Cristal Líquido, do inglês <i>Liquid Crystal Display</i>
EL	– Eletroluminescência, do inglês <i>Electroluminescence</i> .
PL	– Fotoluminescência, do inglês <i>Photoluminescence</i> .
LEDs	– Diodos Emissores de Luz, do inglês <i>Light Emitting Diodes</i> .
HTL	– Cama da Transportadora de Buracos, do inglês <i>Hole Transporting Layer</i> .
ETL	– Camada Transportadora de Elétrons, do inglês <i>Electron Transporting Layer</i> .
EL	– Camada Emissora, do inglês <i>Emitting Layer</i> .
HIL	– Camada Injetora de Buracos, do inglês <i>Hole Injection Layer</i> .
EIL	– Camada Injetora de Elétrons, do inglês <i>Electron Injection Layer</i> .
LOEM	– Laboratório de Optoeletrônica Molecular.
SMOLEDs	– Oleds baseados em pequenas moléculas, do inglês <i>Small Molecule Organic Light Emission Diodes</i> .
POLEDs	– Oleds baseados em polímeros , do inglês <i>Polymer Organic Light Emission Diodes</i> .
HOMO	– Orbital molecular mais alto ocupado, do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	– Orbital molecular mais baixo desocupado, do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> .
TCO	– Óxidos transparentes condutores, do inglês <i>Transparent Conducting Oxide</i> .
Δ	– Diferença de energia entre a função trabalho do metal e o nível Molecular.
Φ	– Energia do nível molecular
J	– Densidade de corrente.
ϕ	– Barreira de potencial para injeção de portadores.
TDPHEN	Nome dado ao ligante [1,2,5]tiadiazol[3,4f][1,10]fenantrolina
ACAC	– acetila-acetona

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Arquitetura típica de um OLED multicamadas.	32
Figura 2. 2 - Esquema simplificado do mecanismo de funcionamento de um OLED simples.	33
Figura 2. 3 - Estrutura molecular dos materiais orgânicos HTL.	39
Figura 2. 4 - Estrutura molecular do Alq ₃ , material luminescente transportador de elétrons.	40
Figura 2. 5 - Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos de terras-raras (esquerda) e o diagrama de níveis de energia mostrando a origem da luminescência de um íon TR ³⁺ através de excitação indireta.	44
Figura 2. 6 - Estruturas dos complexos de (a) Tb ³⁺ e (b) Eu ³⁺	46
Figura 2. 7 - Estrutura molecular do CBP.	47
Figura 2. 8 - Mecanismo de TE: (a) tipo Förster e (b) tipo Dexter. H* : estado excitado da molécula Host e G: estado fundamental da molécula Guest.	47
Figura 2. 9 - Processos eletrônicos em moléculas Host-Guest, em que as moléculas Guest podem emitir luz tanto a partir de estados singletos como tripletos.	49
Figura 2. 10 - Relação dos níveis de energia em sistema Host-Guest fosforescentes.	50
 Figura 3. 1 - Substrato para fabricação e caracterização de OLEDs. ...	52
Figura 3. 2 - À esquerda: o sistema utilizado para a deposição dos filmes finos e produção dos dispositivos. À direita: o interior da câmara de deposição dos filmes finos orgânicos (embaixo) e dos filmes de metais (em cima).	54
Figura 3. 3 - Esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo utilizado para a deposição dos filmes orgânicos.	55
Figura 3. 4 - Foto de um OLED produzido no Lador-INMETRO.	59
Figura 3. 5 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. O sistema eletrônico de controle e o computador não são mostrados.	61
Figura 3. 6 - Esquema do aparato experimental utilizado para obter as curvas de I-V dos OLEDs, (Ω) resistência elétrica (1K Ω).	62

Figura 4. 1 - Espectro de absorção do complexo Tb(ACAC) ₃ TDPHEN.	64
Figura 4. 2 - Espectro de fotoluminescência do complexo Tb(ACAC) ₃ TDPHEN.	65
Figura 4. 3 - Estrutura esquemática do dispositivo I.	66
Figura 4. 4 - Espectro de eletroluminescência do complexo Tb(ACAC) ₃ TDPHEN. O gráfico inserido é o da curva IxV.	67
Figura 4. 5 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo I operando em uma tensão de 22V, com X = 0,40, Y = 0,43 (círculo).	68
Figura 4. 6 - Esquema do mecanismo de eletroluminescência molecular do ligante TDPHEN.	68
Figura 4. 7 - Estrutura do complexo de Gd(ACAC) ₃ TDPHEN.	70
Figura 4. 8 - Espectro de EL do complexo [Gd(ACAC) ₃ TDPHEN].	71
Figura 4. 9 - Curvas de (a) Luminância vs Densidade de corrente e (b) Eficiência vs Densidade de corrente, para os dispositivos I e II.	71
Figura 4. 10 - Diagrama de energia do dispositivo I.	73
Figura 4. 11 - Estrutura esquemática dos dispositivos dopados com o complexo Tb(ACAC) ₃ TDPHEN.	75
Figura 4. 12 - Espectros de eletroluminescência dos dispositivos dopados A-E para diversas tensões aplicadas.	76
Figura 4. 13 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para os dispositivos dopados A-E.	77
Figura 4. 14 - Esquema do diagrama de nível de energia dos dispositivos dopados.	78
Figura 4. 15 - Esquema do mecanismo de emissão do sistema dopado Tb(ACAC) ₃ TDPHEN: CBP. S ₁ = estado excitado singlete, T ₁ = estado excitado tripleto, ISC= cruzamento intersistema, ET=Transferência de energia.	79
Figura 4. 16 - Curvas características de Luminância vs Densidade de corrente dos dispositivos dopados A-E.	81
Figura 4. 17 - Curvas de Eficiência vs Densidade de corrente (esquerda) e a curva de Eficiência vs Concentração do dopante (direita) para os dispositivos A-E.	81
Figura 4. 18 - Espectro de EL do dispositivo 1 dopado com 7,6% Tb(ACAC) ₃ TDPHEN:CBP.	83
Figura 4. 19 - Espectro de EL do dispositivo 2 dopado com 7,6% Tb(ACAC) ₃ TDPHEN:CBP.	84

Figura 4. 20 - Espectro de EL do dispositivo 3 dopado com 7,6% Tb(ACAC) ₃ TPHEN:CBP.	84
Figura 4. 21 - Espectro de EL do dispositivo 4 dopado com 7,6% Tb(ACAC) ₃ TDPHEN:CBP.	85
Figura 4. 22 - Espectro de eletroluminescência do complexo [Gd(ACAC) ₃ TDPHEN] para um dispositivo contendo a mesma estrutura do dispositivo 4.....	86
Figura 4. 23 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para os dispositivos dopados 1-4 e do dispositivo C.....	86
Figura 4. 24 - Fotografia do dispositivo 4 dopado com 7,6% Tb(ACAC) ₃ TPHEN:CBP, com uma área de 4mm ²	87
Figura 4. 25 - Espectro de absorção do complexo Eu(TTA) ₃ TDPHEN.	88
Figura 4. 26 - Espectro de fotoluminescência de um filme do complexo Eu (TTA) ₃ TDPHEN.	88
Figura 4. 27 - Espectro de EL do dispositivo bicamada de complexo Eu(TTA) ₃ TDPHEN.	90
Figura 4. 28 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo , X = 0,44 e Y = 0,34 (círculo).....	90
Figura 4. 29 - Fotografia de um dispositivo fabricado como complexo [Eu(TTA) ₃ TDPHEN].....	91
Figura 4. 30 - Diagrama de energia do dispositivo como complexo [Eu(TTA) ₃ TDPHEN.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Materiais metálicos e suas respectivas funções trabalho.	37
Tabela 2. 2 - Valores típicos de algumas propriedades do Alq ₃ .	41
Tabela 2. 3 - Diagrama de níveis de energia dos íons de TR ³⁺ .	42
Tabela 3. 1 - Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes orgânicos.	56
Tabela 4. 1 - Os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais orgânicos e os valores da função trabalho dos eletrodos.	72
Tabela 4. 2 - os valores das coordenadas (X,Y) e a cor emitida para dispositivos dopados A-E.	77

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	23
1.1 MOTIVAÇÃO	24
1.2 OBJETIVOS GERAIS	25
1.2.1 Objetivos Específicos	26
1.3 METAS E RESULTADOS ESPERADOS	26
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	27

CAPÍTULO 2

DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ	29
2.1 EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA OLED	29
2.2 ARQUITETURA E MECANISMO DE FUNCIONAMENTO	32
2.3 MATERIAIS PARA OLEDs	34
2.3.1 Ânodo	35
2.3.2 Cátodo	36
2.3.3 Injetores de buracos	37
2.3.4 Injetores de elétrons	38
2.3.5 Transportadores de buracos	39
2.3.6 Transportadores de elétrons	40
2.3.7 Complexos orgânicos emissores	41
2.3.7.1 Síntese dos Complexos π -dicetonatos de Terras-raras	45
2.3.8 Material Host (molécula receptora de portadores de cargas)	46
2.3.9 Transferência de Energia	47
2.3.9.1 Transferência de Energia – Sistema de molécula Host-Guest	48

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	51
3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	51
3.1.1 Limpeza dos substratos	52
3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS	53
3.2.1 Descrição do sistema de deposição dos OLEDs	53
3.2.1.1 Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes orgânicos ...	55
3.2.1.2 Parâmetros de calibração do sistema de medidas de espessura dos filmes orgânicos	56
3.2.2 Etapas do processo de fabricação dos OLEDs	57

3.3 CARACTERIZAÇÃO	59
3.3.1 Medida da Espessura.....	59
3.3.2 Medidas de absorção óptica	60
3.3.3 Medidas de Fotoluminescência e Eletroluminescência.....	60
3.3.4 Medidas Elétricas.....	61

CAPÍTULO 4

COMPLEXOS β-DICETONATOS DE TERRAS-RARAS COMO CAMADA EMISSORA	63
4.1 INTRODUÇÃO	63
4.2 GRUPO I: COMPLEXO TB(ACAC) ₃ TDPHEN.....	63
4.2.1 Fotofísica.....	63
4.3 COMPLEXO TB(ACAC) ₃ TDPHEN: CAMADA EMISSORA E TRANSPORTADORA DE ELÉTRONS.....	65
4.4 COMPLEXO TB(ACAC) ₃ TDPHEN: CBP: CAMADA EMISSORA	73
4.4.1 OLEDs dopados com variação de concentração	74
4.4.2 OLEDs dopado com 7,6% de Tb(ACAC) ₃ TDPHEN.....	82
4.5 GRUPO II: COMPLEXO EU(TTA) ₃ TDPHEN.....	87
4.5.1 Fotofísica.....	87
4.6 - COMPLEXO EU(TTA) ₃ TDPHEN: CAMADA EMISSORA E TRANSPORTADORA DE ELÉTRONS.....	89

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES	93
REFERÊNCIAS	97

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a sofisticação e inovação tecnológica de displays delgados, que possuem elevado brilho e flexibilidade, têm direcionado as investigações científicas de diversas empresas e centros de pesquisa, pois além da componente de cunho estratégico que estes dispositivos representam para a indústria de eletroeletrônica, eles também apresentam um alto valor agregado aos sistemas que os utilizam [1,2].

Em 1987 dois pesquisadores da empresa Eastman Kodak anunciaram a obtenção de propriedades eletroluminescentes de materiais orgânicos [3]. Estes dispositivos foram chamados OLEDs. A utilização de OLEDs permite obter telas planas muito mais finas, leves e baratas que as atuais telas de cristal líquido (LCD) e plasma. Uma das vantagens em relação aos diodos tradicionais feitos de semicondutores inorgânicos, é que essas moléculas podem ser aplicadas diretamente sobre a superfície da tela, barateando o custo de produção. Além disso, uma das principais características destes dispositivos é que eles não necessitam de luz externa (*backlight* ou *sidelight*) e ocupam menos espaço, dois fatores que tornam a tecnologia muito interessante para uso em computadores portáteis e celulares. Outra importante característica é a redução no consumo de energia, por emitir luz própria, cada OLED quando não ativo, torna-se obscuro obtendo-se assim o "preto real", diferentemente do que ocorre com LCDs que não conseguem obstruir completamente a luz (*backlight*) que está sempre acesa. As telas OLED possuem baixos tempos de resposta (uma das principais desvantagens do LCD), podem ser visualizadas de diversos ângulos ($\approx 180^\circ$) e suportam melhor o calor e o frio, além de serem produzidas de forma mais simplificada e usando menos materiais do que os LCDs.

Devido às inúmeras vantagens na utilização de compostos orgânicos eletroluminescentes, observou-se um aumento considerável na pesquisa de novos materiais orgânicos que possuem propriedades necessárias para o desenvolvimento destes dispositivos. Os OLEDs são capazes de produzir praticamente todas as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores [4]. Entre eles, podemos destacar os complexos de íons terras-raras trivalentes (TR^{3+}) que exibem espectros luminescentes característicos com a presença de bandas de emissão extremamente finas e bem definidas na região do visível [5,6]. Por exemplo, compostos contendo os íons trivalentes európio (Eu^{3+}) e

térbio (Tb^{3+}) são excelentes emissores de luz vermelha e verde, respectivamente, e seus espectros de emissão são geralmente dominados pelas bandas estreitas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 610 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (~ 545 nm), permitindo assim a obtenção de dispositivos monocromáticos [7].

1.1 MOTIVAÇÃO

A motivação deste trabalho se deve a fato de que atualmente existe um crescente interesse científico e tecnológico no desenvolvimento de OLEDs. A enorme quantidade de investimento comercial e acadêmico nos OLEDs é estimulado pelo potencial de aplicação em telas leves, de baixo custo, baixo consumo de energia e multicolorida [8].

Embora se tenha conseguido grandes desenvolvimentos nas pesquisas sobre os OLEDs utilizando como materiais emissores corantes orgânicos (*dyes*) e materiais poliméricos, a obtenção na emissão de uma cor pura e bem definida, a partir deste materiais orgânicos é um tanto difícil, já que as suas bandas de emissão são geralmente largas [9]. No entanto, existem materiais que exibem uma série de propriedades necessárias para a fabricação de *displays full colors* com alta eficiência e pureza de cor, dos quais destacam-se os complexos β -dicetonatos de íons de terras-raras.

Os complexos β -dicetonatos de íons de terras-raras exibem bandas de emissão extremamente finas e definidas, devido às transições intra-atômicas características do íon central de terra-rara, sendo assim, estes materiais podem cobrir uma faixa espectral do ultravioleta até o infravermelho. Outra vantagem dada pela fabricação de OLEDs usando estes materiais, seria o aproveitamento da emissão dos estados tripleto dos seus ligantes, ou seja, a possibilidade de OLEDs fosforescentes com uma eficiência quântica interna de aproximadamente 100%, sendo quatro vezes maior do que aquela dos dispositivos que utilizam outros materiais[10].

Como mencionado anteriormente, estes materiais pode emitir em cores variadas, conforme a seleção do íon central de terra-rara, por exemplo, a emissão vermelha pode ser obtida utilizando um complexo de európio [11], a verde com complexo de térbio [12], com um complexo contendo neodímio pode-se obter a amarela [13], com um complexo de samário pode-se obter emissão laranja [14] e com um de

túlio o azul [15]. Recentemente, a emissão de radiação infravermelha foi conseguida utilizando complexos de itérbio [16] e érbio [17], incrementando o interesse das aplicações dos dispositivos eletroluminescentes orgânicos nas telecomunicações em união com a tecnologia de fibras ópticas.

Outro fator importante é promover um estudo científico da produção e caracterização de OLEDs, visando primeiramente o estudo acadêmico para o desenvolvimento de física básica e aplicada, e posteriormente, o aprendizado de técnicas experimentais voltadas para aplicações práticas, possibilitando assim futuras colaborações e suporte às instituições de ensino e pesquisas nacionais. Por fim, visa à possibilidade de apoiar e auxiliar as inserções de novas tecnologias no mercado, auxiliando à crescente indústria brasileira neste setor.

1.2 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs), eficientes e com alta pureza de cor de emissão, baseados em novos complexos β -dicetonas de TR3+ como camada eletroluminescente. Para isso, contamos com diversas colaborações de grupos de pesquisas nacionais, atuantes na área.

Os complexos orgânicos utilizados neste trabalho são inéditos e sintetizados pelo grupo do professor Hugo Gallardo, do Departamento de Química da UFSC. Através da participação no Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), foi possível estabelecer uma colaboração com o pesquisador Welber G. Quirino/PUC-Rio o que possibilitou a utilização de uma infra-estrutura moderna para produção e caracterização dos dispositivos, através do Laboratório de Dispositivos Orgânicos (Lador), localizado na Divisão de Metrologia em Materiais / Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Dimat/Inmetro) e do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Molecular, Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC/RJ.

Através da união desses pesquisadores com diferentes especialidades focados no mesmo tema, buscamos a compreensão das propriedades físicas e químicas desses novos materiais orgânicos e também o desenvolvimento de modelos para compreender os mecanismos e a dinâmica interna de funcionamento dos diversos dispositivos eletroluminescentes fabricados.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Depositar os filmes finos em alto vácuo (orgânicos e metálicos), utilizando a técnica de evaporação térmica.
- Depositar os compostos orgânicos sobre o ânodo (óxido de estanho dopado com índio) ITO comercial para a produção de dispositivos emissores de luz.
- Utilizar vários materiais orgânicos disponíveis para melhorar os mecanismos de injeção e transporte de cargas. Entre eles, podemos citar: (i) MTCD (1-(3-metilfenil)-1,2,3,4-tetrahydroquinolina-6-carboxialdeído-1,1' difenilhidrazona), NPB (N,N'-Bis(naftaleno-1-y)-N,N'-bis(fenil)benzidine) – usados como transportadores de buracos, (ii) Alq₃ (tris (8-hydroxyquinoline) aluminum) - usado como transportador de elétrons e/ou camada luminescente. (iii) complexos de β -dicetonatos de terras-raras como dopantes em CBP (4,4'-bis(9-carbazolil)-bifenil) ou puro - usados como camadas emissoras de luz (iv) Al – usado como cátodo. Outros compostos, usados normalmente para melhoria e/ou funcionamento do dispositivo final, como por exemplo, CuPc (Ftalocianina de Cobre), poderão ser usados em alguns dispositivos.
- Utilizar técnicas experimentais para caracterizar as propriedades óticas e morfológicas dos filmes finos.
- Caracterizar os dispositivos através de técnicas de natureza ótica e elétrica.
- Obter dispositivos eficientes.

Para este fim, foi utilizado o arsenal de técnicas disponíveis dos laboratórios de dispositivos orgânicos (Lador-INMETRO) e em alguns casos nos laboratórios colaboradores.

1.3 METAS E RESULTADOS ESPERADOS

O desenvolvimento dessa dissertação esteve desde sua elaboração norteada pelas seguintes metas e resultados esperados:

- Melhoria das propriedades, físicas, óticas e elétricas em filmes finos orgânicos para dispositivos orgânicos.
- Domínio de tecnologias envolvidas na fabricação e

caracterização de OLEDs e materiais orgânicos usados para a fabricação desses dispositivos.

- Encontrar as condições mais adequadas para aplicação deste sistema em OLEDs.
- Desenvolvimento de tecnologias de baixo consumo de energia, com menor impacto ambiental e maior alcance social.
- Publicação dos resultados obtidos em revistas indexadas, eventos científicos (nacionais e internacionais), etc.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A exposição do presente trabalho foi dividida em 6 capítulos. No capítulo 1 será apresentada uma sucinta descrição da importância desse estudo, bem como a motivação, os objetivos, metas e resultados esperados. Este capítulo está subdividido da seguinte forma: introdução, evolução da tecnologia OLED, motivação, objetivos e metas e resultados esperados.

No capítulo 2 será apresentado um panorama geral sobre a tecnologia OLED, abordando desde a fabricação até os processos físicos relacionados com o funcionamento dos dispositivos. Neste capítulo, também serão apresentados os materiais orgânicos juntamente com seus os mecanismos de transferência de energia.

No capítulo 3 serão apresentadas as informações dos detalhes experimentais do trabalho, mostrando as etapas de fabricação e de caracterização dos dispositivos construídos.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados e análises referentes aos dispositivos eletroluminescentes orgânicos fabricados com os complexos β -dicetonatos de terras-raras, sob diferentes arquiteturas e condições. Faz-se uma comparação entre os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência.

O capítulo 5 apresentará os aspectos mais relevantes alcançados durante a dissertação e a conclusão final, e finalmente as referências utilizadas no presente trabalho será apresentada no capítulo 6.

CAPÍTULO 2

DISPOSITIVOS ORGÂNICOS EMISSORES DE LUZ

2.1 EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA OLED

O processo de Eletroluminescência (EL), ou seja, a geração de luz através de excitação elétrica foi observado pela primeira vez em materiais semicondutores orgânicos (monocristalitos de antraceno de espessura de 1 a 5 nm) nos anos 60 [18]. Helfrich *et al.*, resolveram o problema de injeção de elétrons no material orgânico (sendo que apenas a injeção de buracos desta solução de iodeto de potássio era eficiente) utilizando uma solução de íons negativos de antraceno. Esta foi a primeira prova experimental de que a eletroluminescência necessita de uma injeção bipolar de cargas no dispositivo, captura de portadores de cargas opostas na zona de recombinação e decaimento radiativo dos pares elétron-buraco (éxcitons). No entanto, a eficiência de recombinação resultante foi bastante baixa.

Somente no final dos anos 80, esta investigação foi retomada, por Tang et al, do grupo da Kodak [3], eles desenvolveram um protótipo de dispositivo eletroluminescente (com uma espessura total de 135nm) que funcionava com uma baixa voltagem de operação (menores de 10V), contendo um contato de ITO (óxido de estanho e índio, que é um semicondutor inorgânico transparente altamente dopado) para injeção de buracos, uma diamina aromática (TPD- N,N'-difenil-N,N-bis[3-metilfenil]-1,1'bifenil-4,4'diamina) como material para o transporte de buracos, uma camada emissora composta de alumínio-tris(8-hidroxi-quinolinato) (Alq_3) e uma liga de prata e magnésio (Mg:Ag) como contato de injeção de elétrons. Todas as camadas eram amorfas e foram depositadas através da técnica de evaporação térmica. O grande sucesso desse OLED pode ser atribuído à excelente escolha dos materiais envolvidos:

- i. Alq_3 mostra uma alta eficiente de fotoluminescência (PL), devido sua absorção no UV;
- ii. a camada de diamina mantém a zona de emissão longe dos contatos
- iii. (proporciona melhor balanço de cargas na região de recombinação);
- iv. ITO e Mg: Ag mostram uma injeção eficiente de buracos e elétrons, respectivamente, nas camadas orgânicas adjacentes;

Este avanço na eficiência do dispositivo e tensão de funcionamento foi o início de intensas pesquisas em semicondutores orgânicos e sua utilização em OLEDs [19].

Em 1990, Burroughes et al, do grupo de Cambridge, fabricaram um OLED eficiente baseado em polímeros (PLED). O material emissor do protótipo era o poli(fenileno-vinileno)(PPV), que, como Alq₃, emite na região do verde [4].

Deste ponto de vista, os esforços de investigação para tensões mais baixas e aumento da eficiência operacional, a partir do protótipo de OLED da Kodak, foram concentrando-se em três objetivos distintos:

1. a melhora da injeção e transporte de buracos;
2. o processo de recombinação na camada de emissão;
3. os avanços na injeção dos elétrons.
4. Com relação ao primeiro objetivo, o problema mais importante abordado tem sido:
 - a)diminuir a barreira energética para a injeção de buracos desde o ânodo de ITO até a camada transportadora de buracos (por exemplo, o TPD) e melhorar o contato entre a camada transportadora de buracos e o ITO, como consequência, melhorar a estabilidade do dispositivo.
 - b)Resolver os problemas de estabilidades de alguns materiais transportadores de buracos.
 - c)Controlar a preparação do ITO. É bem conhecido que a formação do filme fino de ITO pode combinar consideravelmente tanto a sua função trabalho como a rugosidade de sua superfície.

No início dos anos 90, foi realizada intensa pesquisa, principalmente no Japão, para encontrar complexos metálicos alternativos para o Alq₃, que emitem nas regiões do azul, verde e vermelho [20]. No entanto, para melhorar a eficiência energética têm sido utilizados materiais dopantes [21]. Neste caso, uma molécula orgânica que apresenta excelentes propriedades de fotoluminescência em solução é misturada em pequena proporção de cerca de 1% em peso de uma camada transportadora do OLED. Consequentemente, a energia se transfere de uma molécula Host (molécula receptora de portadores de cargas, geralmente são bipolares, ou seja, podem receber tanto buracos como elétrons) para uma molécula Guest (molécula doadora de portadores de cargas, geralmente são complexos metálicos), criando-se diretamente os éxcitons (quase-partícula resultante da formação de um par elétron-buraco) na molécula Guest.

Para conseguir uma maior eficiência, é preciso resolver o problema das estatísticas dos spins: em moléculas orgânicas emissoras comuns, apenas os estados singleto, que representam 25% do total, podem emitir radiativamente, de forma que 75% dos éxcitons criados decaem de forma não-radiativa. Entretanto, estas estatísticas podem modificar-se drasticamente com a interconversão de éxcitons singleto e tripleto [22] ou com o enfoque mais recente de utilizar um forte acoplamento spin-órbita de materiais fosforescentes. Neste caso, a emissão radioativa ocorre a partir de ambos os estados singleto e tripleto e pode alcançar uma eficiência quântica interna teórica de até 100%. Além disso, outra vantagem deste tipo de emissores de moléculas é que, em geral, o espectro de emissão é muito mais estreito que dos emissores singletos. Assim, é possível obter uma maior pureza espectral em aplicações de monitores de OLEDs [23].

O terceiro objetivo é conseguir melhorar a injeção eletrônica nas camadas orgânicas, nos aspectos de eficiência e equilíbrio de portadores de cargas. Desde a primeira utilização de metais com baixa função trabalho, como o magnésio ou cézio, os dispositivos apresentaram instabilidade às condições ambiente, sendo então, substituído por alumínio (Al) ou liga de prata e magnésio (Mg:Ag), como materiais catódicos. Entretanto, a injeção de elétrons continuava ineficiente (especialmente no caso do alumínio), devido à diferença de densidades de elétrons e de buracos na região de recombinação, por isso tornou-se necessária a introdução de uma fina camada isolante (de preferência Al_2O_3) entre a camada de transporte de elétrons e o cátodo [24]. Mais recentemente, o uso de fluoreto de lítio (LiF) como intercalador levou a resultados mais significantes no que diz respeito à tensão de operação e eficiência do OLED. A origem do efeito de um LiF dopado n (um semiconductor do tipo n possui excesso de portadores de cargas negativas, os elétrons) ficou claro com o trabalho de Kido [25].

A tecnologia OLED pode ser empregada em muitas aplicações, como telas de televisão, monitores de computador, telas portáteis (celulares, PDAs, leitores de MP3...), indicadores e informações de aviso, etc., em qualquer formato e tamanho, que vão desde pequenas dimensões (2 ") a tamanhos grandes (equivalente a ser alcançado com LCD). Existe, também, a possibilidade de usar os OLEDs brancos como iluminação de estado sólido. Além disso, algumas tecnologias OLED têm a capacidade de ter uma estrutura flexível, que possibilita desenvolver telas dobráveis, que serão as telas do futuro. Também existe a esperança de utilizar esta tecnologia flexível em roupas e tecidos, etc.

2.2 ARQUITETURA E MECANISMO DE FUNCIONAMENTO

A estrutura básica de um OLED consiste de uma sobreposição de uma ou mais camadas orgânicas finas com uma espessura total de aproximadamente 100 nm, entre um ânodo transparente e um cátodo metálico, conforme a Fig. 2.1.

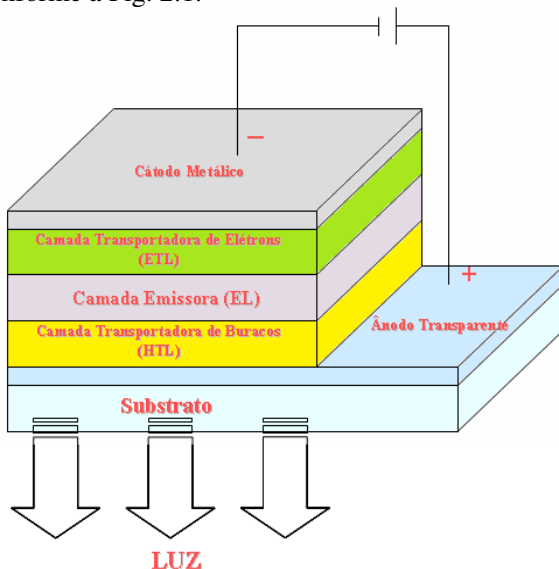


Figura 2. 1 - Arquitetura típica de um OLED multicamadas.

Geralmente, as camadas orgânicas são compostas por uma camada transportadora de buracos (HTL), uma camada emissora (EL), e uma camada transportadora de elétrons (ETL). No entanto, se necessário, pode-se utilizar uma camada injetora de buracos (HIL) e outra camada injetora de elétrons (EIL). Deste modo, existe uma quantidade ilimitada de arquitetura disponível, podendo-se variar: o número de camadas, a espessura de cada camada, o material utilizado em cada camada, o substrato (inclusive, *os flexíveis*). Estas camadas podem ser depositadas através de diversas técnicas, tais como: deposição por plasma, deposição térmica resistiva, deposição via técnica de spin-coating, Langmuir-Blodget, etc.

Podemos explicar o mecanismo de funcionamento de um OLED simples através das funções trabalho dos materiais utilizados como eletrodos, do processo de injeção e do transporte de cargas (buracos e elétrons), conforme o esquema mostrado na Fig. 2.2.

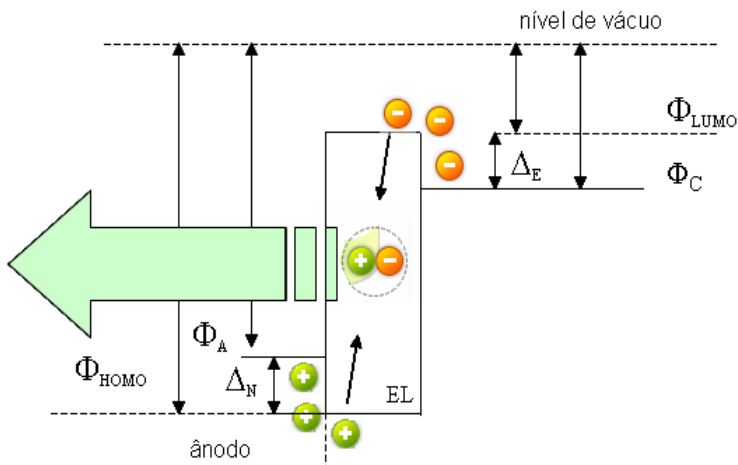


Figura 2.2 - Esquema simplificado do mecanismo de funcionamento de um OLED simples.

Fonte: onde Φ_A : função trabalho do ânodo, Φ_C : função trabalho do cátodo, Δ_E : barreira de potencial para a injeção de elétrons, Δ_N : barreira de potencial para a injeção de buracos.

Ao se aplicar uma voltagem externa entre os eletrodos, os buracos são injetados pelo ânodo, sendo que essa injeção depende essencialmente da diferença de energia (Δ_N) entre a função trabalho do ânodo (Φ_A) e a energia do nível HOMO (orbital molecular mais alto ocupado que corresponde à banda de valência (Ev) nos semicondutores), onde Φ_{HOMO} é energia do nível HOMO do filme orgânico (polimérico ou molécula pequena). Portadores de carga negativa (elétrons) são injetados pelo cátodo e uma melhor ou pior injeção depende da diferença de energia (Δ_E) entre a função trabalho do cátodo (Φ_C) e a energia do nível LUMO (orbital molecular mais baixo desocupado que é análogo à banda de condução (Ec) nos semicondutores) (Φ_{LUMO}). Uma vez injetados no material, os portadores de carga são transportados através de suas respectivas camadas orgânicas transportadoras e de outras, se existirem. Geralmente, o transporte acontece por “saltos”, do inglês “*hopping*” (mecanismo quântico de tunelamento por fono-assistência) dentro do HOMO e do LUMO. Após o processo de transporte dos portadores, elétrons e buracos se encontram em uma região (zona de recombinação), e em seguida, se recombinam dando origem a um estado ligado neutro (quase-partícula), chamada *éxciton*. Então estes estados podem decair radiativamente emitindo luz.

Este *éxciton* eletricamente gerado pode ser um *singlete* ou um

triplete. Num OLED, os éxcitons podem ser criados na razão de 3:1, aproximadamente 75% tripleto e 25% singleto [26]. Em muitos casos, os éxcitons singleto podem facilmente transferir sua energia para os estados excitados tripleto via cruzamento intersistema (intersystem crossing), enquanto que os éxcitons tripleto não podem transferir facilmente sua energia para os estados excitados singleto. Como resultado desta transferência de energia dos éxcitons singleto para o tripleto, podemos teoricamente melhorar a eficiência quântica interna com OLEDs fosforescentes. Os OLEDs fluorescentes somente utilizam éxcitons singletos, onde a energia do éxcitons tripleto é geralmente perdida em processo de decaimento não-radiativo que aquece o dispositivo, resultando em uma baixa eficiência quântica interna. Os dispositivos fosforescentes emitem através de seus estados excitados tripleto, fato que permitiria obter dispositivo teoricamente com 100% de eficiência quântica interna.

No estágio inicial de desenvolvimento em OLEDs com moléculas pequenas, materiais fluorescentes foram usados para produzir fluorescência (emissão de singleto), onde muitos pesquisadores evitavam o uso de fosforescência (emissão de tripleto). Assumia-se que os materiais fosforescentes não apresentariam uma emissão eficiente à temperatura ambiente, além disso, que o tempo de vida muito longo tipicamente exibido para a fosforescência limitaria a utilidade dos dispositivos [26,27].

Para contornar estes problemas associados com a emissão dos estados tripleto, foram utilizados complexos metálicos que promovem cruzamento intersistema pelo mecanismo conhecido como acoplamento spin-órbita. Devido ao forte acoplamento, ocorre uma transferência de energia do estado tripleto do ligante para o singleto do metal, fato este que permite desenvolver dispositivos altamente eficientes [28].

2.3 MATERIAIS PARA OLEDs

Existe uma quantidade ilimitada de materiais que podem ser utilizados na tecnologia OLED, que buscam melhorar os mecanismos de injeção e transporte dos portadores de cargas (buracos e elétrons), e consequentemente, conseguir um dispositivo eficiente. Sendo assim, falaremos apenas dos materiais usados nesta dissertação, separando-os por funcionalidade.

2.3.1 Ânodo

O material utilizado como ânodo é geralmente um substrato de vidro ou plástico transparente revestido de ITO (*óxido de dopado com índio estanho*). Os requisitos gerais de um material que serve como ânodo são:

- alta condutividade para reduzir a resistência de contato;
- alta função trabalho, $\phi > 4.1$ eV, para permitir uma injeção de buracos eficiente;
- boa propriedade de formação do filme fino e permeabilidade para garantir um bom contato com a camada orgânica adjacente;
- boa estabilidade, tanto térmica como química;
- transparência, no caso de emissão superior dos OLEDs (top emitting).

Obviamente, em qualquer dispositivo emissor de luz, existe a necessidade de se extrair a luz emitida da camada eletroluminescente (CE) através das várias camadas adjacentes até escapar do dispositivo, por exemplo, pelo ânodo ITO, uma vez que o metal, já adotado como cátodo, é refletor e não deixa que a luz escape por ele. Do contrário, a luz ficaria confinada nesse sanduíche podendo apenas escapar pelas laterais, o que com certeza resultaria numa baixa eficiência de emissão. Um bom ITO é um semicondutor do tipo n altamente degenerado com elevada condutividade. Esta degenerescência é causada por vacâncias de oxigênio criadas durante a deposição do filme e a sucessiva substituição por átomos de estanho. A concentração de portadores em filmes de ITO de alta condutividade está na faixa de $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [29]. É transparente na faixa do visível, devido à sua banda de energia proibida (*bandgap*) de mais de 4.0 eV [30]. O fato do ITO ser tipo n não é levado muito em conta no funcionamento do OLED, pois ele é usado por ter função trabalho adequada e exibir propriedades óticas excelentes, como transparência.

Outros materiais condutores transparentes que poderiam ser usados como um eletrodo: óxido de estanho (por exemplo, dopado com flúor (FTO) [31], óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) [32]), porém a disponibilidade de substratos de vidro revestido com ITO (devido à sua ampla utilização em telas LCD) torna esta opção a mais comum. Embora o ITO possua muitas propriedades desejáveis, também exibe várias deficiências: tem uma resistividade relativamente alta ($\approx 2 \times 10^{-4} \Omega$), uma rugosidade superficial moderada (normalmente em torno

de 2 nm), uma superfície quimicamente reativa (que pode levar à migração de íons no dispositivo) e uma função de trabalho variável (4,5 - 4,8eV), que, em alguns materiais, é baixa para conseguir boa injeção de buracos. A função trabalho do ITO é bastante sensível aos processos de limpeza (tratamentos com ozônio ou com plasma) que se utiliza durante o processo de fabricação do dispositivo. Através destes tratamentos superficiais pode-se aumentar a função trabalho do ITO, e consequentemente, o brilho e a eficiência do dispositivo [30].

As técnicas de deposição utilizadas para produzir revestimentos finos de ITO ($\approx 100\text{nm}$) geralmente requerem Sputtering, fluxos de elétrons, laser pulsados [33], etc. No entanto, recentemente, existem novas técnicas para depositar o ITO, a baixas temperaturas, para fabricar substratos plásticos como PET ou PEN, revestido de ITO [34]. Outros materiais, como óxido de zinco dopado com índio (IZO), óxido de zinco dopado com alumínio (AZO), óxido de magnésio índio e óxido de níquel têm sido estudados como ânodos em OLEDs. Além disso, a função de trabalho de tratamentos de superfície de ITO pode ser modificada com a aplicação de uma película muito fina de Au, Pt, Pd ou C, o tratamento com ácidos ou bases, automontagem de superfície moléculas ativas, ou o tratamento de plasma.

Para o presente trabalho, utilizamos substratos de vidro recobertos com filmes de ITO, produzidos na Asahi Glass Company, Japão, com as seguintes características: espessura média de 180 nm, resistividade média de 6-8 $\Omega\cdot\text{m}$ e transmitância média de 88,5 % para um comprimento de onda de 550nm.

2.3.2 Cátodo

Ao contrário do caso do ânodo, as restrições para os materiais catódicos são menores, porque a transparência não é necessária. Em alguns casos, quando se precisa de um OLED inteiramente transparente (no pára-brisa ou head-up displays), o ITO poderia também ser usado como um cátodo com algumas modificações apropriadas [35]. Em geral, os materiais catódicos são metais puros ou ligas metálicas. Os requisitos para os materiais catódicos são:

- Alta condutividade.
- Baixa função trabalho para facilitar a injeção eletrônica.
- Boa estabilidade.
- Boas propriedades de formação de filme para garantir um bom contato com a camada orgânica adjacente.

- Alta refletividade (no caso, de metais) e transparência no caso de OLEDs de emissão superior.

Normalmente, o cátodo é um metal ou liga metálica com baixa função trabalho, como o Mg, Ca, Ba ou Al. Esta característica facilita a injeção de elétrons no LUMO do material da camada transportadora de elétrons (CTE). No entanto, uma baixa função trabalho também supõe uma alta reatividade química e pode originar problemas tanto de redução química dos materiais orgânicos em contato com o metal, como de oxidação do mesmo. A redução dos materiais orgânicos pode afetar o desempenho do dispositivo, mas existem casos em que, de fato, tenha contribuído para a injeção de cargas. Entretanto, os metais e as ligas metálicas ainda são suscetíveis à oxidação e a corrosão. Uma solução econômica para o problema de catodo de baixa função trabalho é usar duas camadas, uma camada muito fina de LiF (<5 nm) e outra de Al. Os efeitos de oxidação no cátodo, em muitos casos, são responsáveis por falhas nos dispositivos, e podem ser observados como manchas negras, devido ao ataque de umidade e oxigênio sofrido pelo cátodo. É importante notar que a função trabalho (Φ) de metais e de ligas pode se afetada por sua pureza, o método de deposição e sua estrutura superficial. Na tabela 2.1, pode-se encontrar alguns materiais metálicos e suas respectivas funções trabalho.

Tabela 2. 1 - Materiais metálicos e suas respectivas funções trabalho.

Material	Função Trabalho (eV)
Al	4,2
LiF / Al	3,6-3,8
Ca / Al	2,9
Mg / Ag	2,9
Ba / Al	2,6
Mg	3,6
Au	5,1

2.3.3 Injetores de buracos

Em conexão com as modificações provocadas pelos processos de limpeza do ânodo, o uso de uma camada injetora de buracos (CIB) para melhorar a injeção de cargas no dispositivo OLED tem sido proposta,

com o objetivo de reduzir a tensão de operação e aumentar a vida útil do dispositivo. Estes materiais agem como uma camada interfacial entre o ânodo e a camada transportadora de buracos (CTB) melhorando as propriedades dos filmes seguintes da formação e facilitar a injeção eficiente de buracos. O material de injeção de buracos deve proporcionar uma boa aderência ao ânodo e deve servir para alisar a superfície. Os materiais mais comuns são: complexos metálicos de porfirina, compostos automontados de silano, Teflon, poliimida, polímeros condutores, tais como PEDOT:PSS, a polianilina dopada, polipirrol, entre outros.

Além dos materiais citados acima, podemos interpor uma camada de CuPc (Ftalocianina de Cobre) entre o ânodo de ITO e a CTB para aumentar a estabilidade do dispositivo e a eficiência. Porém, a sua capacidade de atuar como injetor de buracos depende fortemente das condições de deposição. Forsythe et al. [36], demonstraram que o transporte de buracos do ânodo de ITO para o NPB (N, N-bis (1-naftil)-N, N- difenil-1,1'-bifenil-4,4'-diamina - um dos transportadores de buracos mais usados em OLEDs, que será apresentado nas próximas seções) é limitado pela injeção e que sua eficiência é progressivamente reduzida com o aumento da espessura da CuPc no intervalo de 0–30 nm. Por esse motivo é que o aumento da eficiência de dispositivos induzida pela inserção da camada de CuPc é correlacionada também com o efeito de *buffer* (bloqueador), ou seja, depois de certo limite de espessura ele diminui a injeção de buracos podendo atuar no equilíbrio entre as correntes de buracos e de elétrons que chegam à zona de recombinação.

2.3.4 Injetores de elétrons

A maioria dos compostos moleculares orgânicos usados na produção de dispositivos orgânicos tem normalmente baixa mobilidade de elétrons, na faixa de $10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ em comparação a mobilidade de buracos de $\sim 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Para atingir um equilíbrio melhor de buracos e elétrons, uma solução é a utilização de metais com baixa função trabalho, tais como Ca e Ba, protegido por um metal estável como Al ou Ag. O problema com esta abordagem é que a estabilidade a longo prazo do dispositivos é frágil, devido a tendência para criar *sites quenching* (sítios de redução da intensidade de luz emitida pelo material orgânico) nas zonas perto da interface cátodo. Outra solução é diminuir a barreira de injeção eletrônica através de uma introdução de uma camada injetora de elétrons entre o cátodo e a camada orgânica. A

espessura ideal é geralmente 0.3-1.0 nm. Os materiais injetores de elétrons mais utilizados são: Fluoreto de Lítio (LiF), M_2O : Al (M: Li, Na, K, Rb), BCP dopado com Li/Cs [37].

2.3.5 Transportadores de buracos

A existência da camada transportadora de buracos é mais comum em dispositivos baseados em moléculas pequenas, visto que os dispositivos composto por polímeros conjugados geralmente são excelente condutores. Eles têm a função de transportar os buracos (*via hopping*) provenientes do ânodo para a camada eletroluminescente. Os requisitos fundamentais para estes materiais são: boa condução de buracos com alta estabilidade térmica, morfológica e eletroquímica.

As moléculas mais utilizadas como camada transportadora de buracos, são o TPD (N, N'-difenil-N, N-bis [3-metilfenil]-1,1'bifenil-4,4'diamina) e o NPB (N, N' - Bis (nafitaleno-1-y)-N, N'-bis (fenil) benzidine), o MTCD (1-(3-metilfenil)-1,2,3,4 tetrahydroquinolina-6-carboxialdeido-1,1' difenilhidrazona) [3,14]. As estruturas das moléculas usadas como HTL são mostradas na Fig. 2.3.



Figura 2.3 - Estrutura molecular dos materiais orgânicos HTL.

Entre estes materiais orgânicos HTL, o NPB continua sendo um dos compostos mais utilizados, devido sua facilidade de deposição como filme fino para a construção desses dispositivos e também por apresentar estabilidade térmica e morfológica satisfatória quando

operado em temperaturas próximas a do ambiente.

Consequentemente, trabalhos contínuos de síntese molecular vem sido desenvolvidos com a finalidade de aumentar a estabilidade térmica e morfológica dos materiais orgânicos HTL, permitindo assim obter dispositivos mais duráveis termicamente.

2.3.6 Transportadores de elétrons

Sabe-se que os materiais com melhores mobilidades são também os mais quimicamente sensíveis ao ambiente, consequentemente, pouco se conseguiu incrementar em mobilidade de transporte nos complexos estudados até agora [30].

Dentre os vários compostos já estudados, o tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3), cuja estrutura molecular está representada na Figura 2.4, é sem dúvida o mais importante e o mais utilizado material transportador de elétrons, por possuir uma excelente estabilidade térmica e morfológica, bom transporte eletrônico, e por ser um composto de síntese fácil. Outros estudos mostram que é possível melhorar as propriedades de transportes dopando-se o Alq_3 com lítio ou metais alcalinos para promover injeções maiores e abaixar a voltagem de operação [38]. A tabela 2.2 apresenta algumas das características físico-químicas do Alq_3 .

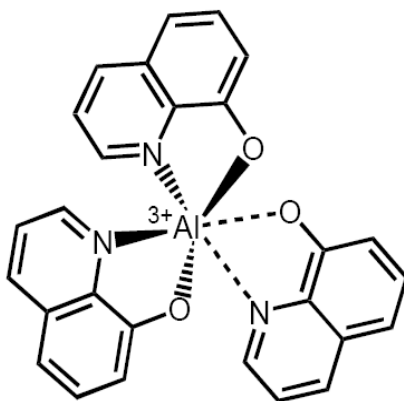


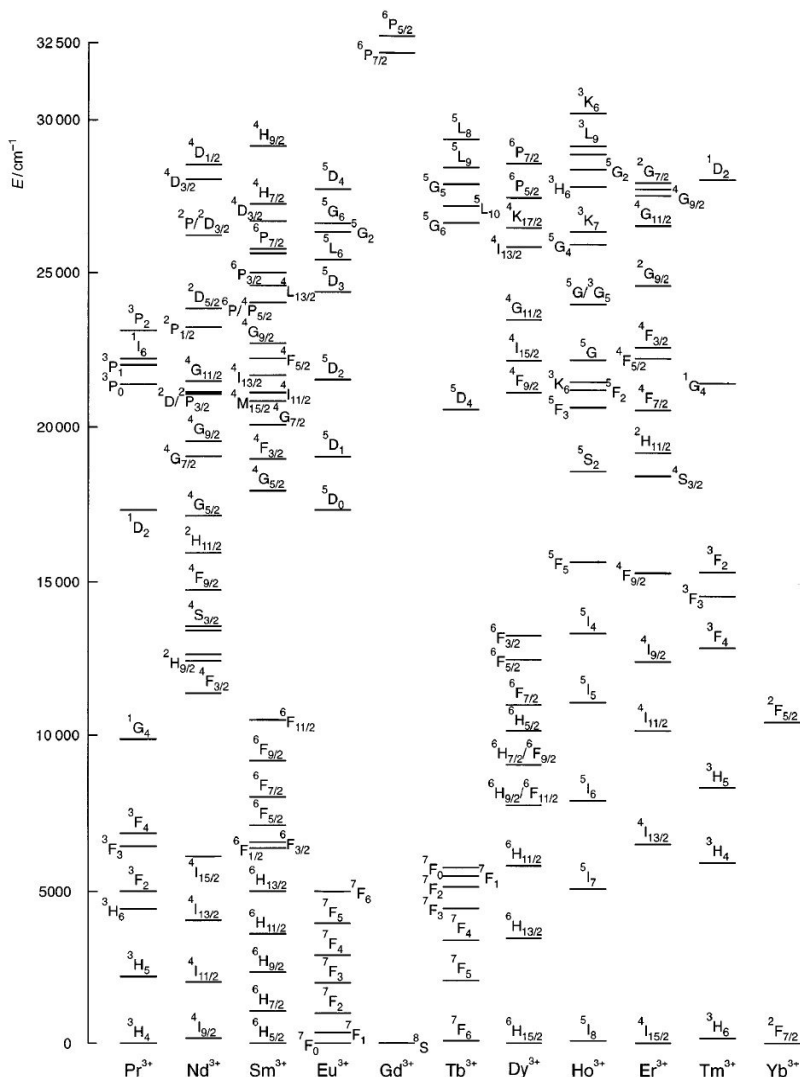
Figura 2. 4 - Estrutura molecular do Alq_3 , material luminescente transportador de elétrons.

Tabela 2. 2 - Valores típicos de algumas propriedades do Alq₃.

Propriedade	Símbolo	Valor	Unidade
Densidade	ρ	1,3	g/cm ³
Mobilidade do Elétron	μ_v	$(5\pm 2)\times 10^{-5}$	cm ² /V.s
Mobilidade do Buraco	μ_π	0,01 μ_n	cm ² /V.s
Gap Ótico		2,7	eV
Comprimento de Difusão do Buraco	L_p	400	nm
Energia típica das Armadilhas	E_t	0,15	eV
Densidade de Armadilhas	N_t	$(3,1\pm 0,1)\times 10^8$	cm ⁻³
Densidade de Estado do LUMO	N_{LUMO}	$(1\pm 0,5)\times 10^{19}$	cm ⁻³
Densidade de Estado do HOMO	N_{HOMO}	0,07 N_{LUMO}	cm ⁻³
Vida média dos Buracos	τ_p	2	μ s

2.3.7 Complexos orgânicos emissores

Os compostos orgânicos emissores de luz são capazes de produzir praticamente todas as cores de emissão de acordo com a seleção de materiais emissores [4]. Porém, muitos compostos orgânicos, como na maioria dos polímeros, apresentam bandas de emissões largas dificultando assim o seu uso em displays de alta resolução cromática. O problema com os compostos emissores de bandas largas pode ser contornado com a utilização de complexos β -dicetonatos de Terras-raras, que exibem espectros luminescentes característicos com a presença de bandas de emissão extremamente finas e bem definidas na região do visível. Possibilitando sua utilização como camada eletroluminescente (CE) de dispositivos emissores de luz. Além disso, os íons terras-raras possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem na região do visível, conforme mostra a tabela 2.3.

Tabela 2. 3 - Diagrama de níveis de energia dos íons de TR^{3+} 

As emissões dos íons terras-raras surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f_N$. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações Colombianas, a degenerescência é removida e

os níveis separam-se, podendo atingir valores próximos de 20.000 cm^{-1} . Existem ainda algumas outras interações que podemos levar em conta, como é o caso das interações spin-órbita que podem levar as separações da ordem de 1000 cm^{-1} . Os valores relativamente grandes das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis individuais J estejam bem separados. Assim, aproximadamente, cada íon lantanídeos trivalente é caracterizado por um estado fundamental, com um valor único do momento orbital angular J e por um primeiro estado excitado numa energia kT muitas vezes acima do estado fundamental. Portanto, o primeiro estado excitado é essencialmente depopulado de elétrons, exceto em temperaturas muito altas. No entanto, o Sm e Eu são duas exceções: seu primeiro estado excitado está situado suficientemente perto do estado fundamental, assim eles são populados por elétrons ainda a temperaturas ambientes [7].

De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico, as transições $f-f$ dos íons lantanídeos isolados são proibidas. Esta regra diz que em uma molécula centrossimétrica ou íon, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas da troca de paridade [39], como por exemplo, a transição $f-d$. Lembre que os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares. Assim, por exemplo, quando a simetria do íon é removida com um campo externo anti-simétrico e/ou com a mistura de algum estado de paridade oposta (por exemplo, complexando com os ligantes), as transições passam a ser permitidas, como as $f-f$, por exemplo. As transições intraconfiguracionais $f-f$ são proibidas pelas regras de seleção, assim estes compostos apresentam uma baixa absorvidade molar e conseqüentemente apresentam um espectro de emissão de baixa intensidade. O íon central emissor pode ser excitado diretamente, mas, devido à baixa intensidade das bandas de absorção $f-f$, são necessárias fontes de radiação intensas, como por exemplo, lasers para efetuar a excitação. A blindagem dos elétrons do orbital $4f$ também nos mostra que o espectro de absorção dos íons lantanídeos é fracamente perturbado depois da complexação desses íons com ligantes orgânicos.

Após o processo de complexação desses íons com ligantes orgânicos, surge um outro mecanismo de excitação mais facilmente disponível que envolve a excitação do íon TR^{3+} através da transferência de energia do estado excitado de um ligante para ele, gerando assim uma forte luminescência [40]. Essa luminescência ocorre porque o ligante absorve energia e a transfere para o íon central emissor (no caso, Eu^{3+} e Tb^{3+}), que emite sua luminescência. A transferência intramolecular da energia absorvida pelo ligante ao íon metálico central é conhecida como

“efeito antena” [41].

A excitação indireta de um íon TR^{3+} envolve, inicialmente, a excitação de um elétron do ligante para um dos níveis vibracionais de um estado excitado, para formar um estado excitado singleto localizado no ligante, como mostrado na Fig. 2.5 para um complexo de Eu^{3+} . Este estado singleto relaxa rapidamente para o nível vibracional de menor energia do estado excitado e pode sofrer cruzamento entre sistemas, para um estado tripleto de menor energia, do qual pode ocorrer transferência de energia para um dos estados localizados sobre o íon TR^{3+} . Observa-se luminescência se a relaxação deste estado excitado para um estado de menor energia, ou para o estado fundamental, for acompanhada de emissão de radiação [42].

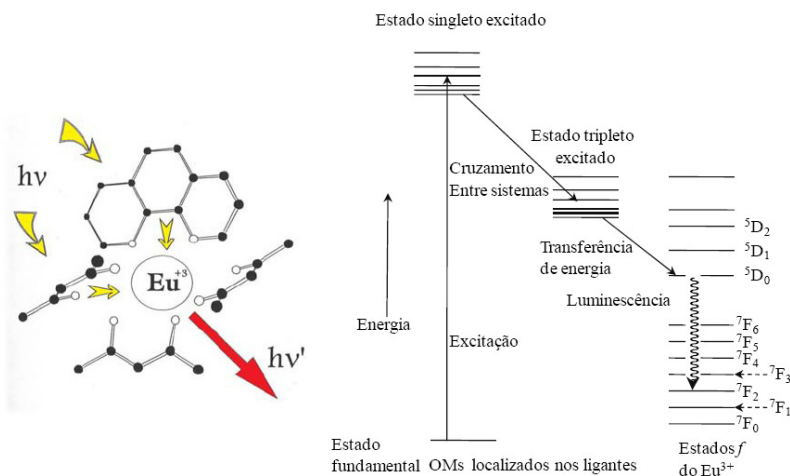


Figura 2.5 - Esquema do mecanismo de transferência de energia e emissão dos complexos de terras-raras (esquerda) e o diagrama de níveis de energia mostrando a origem da luminescência de um íon TR^{3+} através de excitação indireta.

Existe grande interesse em sintetizar complexos contendo os mais variados tipos de ligantes coordenados aos íons lantanídeos, visando modificar o ambiente de coordenação dos mesmos a fim de melhorar sua absorção e reduzir o decaimento não radiativo a partir do estado excitado. Isso melhora o rendimento quântico (fótons emitidos/ fótons absorvidos) e ainda fornece compostos com baixa volatilidade e boa estabilidade, o que é fundamental na utilização deste tipo de material em OLEDs.

2.3.7.1 Síntese dos Complexos β -dicetonatos de Terras-raras

Atualmente, os complexos com íons TR^{3+} mais estudados são os *tris*(β -dicetonatos). Estes se associam a um, dois ou três ligantes neutros adicionais, além dos três β -dicetonatos, dependendo em geral dos fatores esféricos em razão da tendência do íon TR^{3+} de expandir sua esfera de coordenação, atingindo números de coordenação típicos de sete, oito e nove [43].

A interação entre íons de terras-raras e ligantes orgânicos e a formação de novos complexos com um aumento no número de coordenação tem a função de proteger o íon metálico de acoplamento vibracional e aumentar sua absorção de luz, através do “efeito antena” [44].

O ligante β -dicetonatos mostra uma forte absorção em um vasto alcance de comprimento de onda para as transições $\pi-\pi^*$ e consequentemente tem sido alvo de interesse para sensibilizar a luminescência dos íons de Ln(III) [45]. O número de coordenação dos complexos de Lantanídeos *tris*(β -dicetonatos) contém vários nitrogênios ligados, tais como: 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, 4,7-disubstituída-1,10-fenantrolinas, e 4,4'-disubstituída-2,2'-bipiridinas, que tem sido apresentado como dispositivos conversores moleculares de luz [46].

Todos os complexos estudados neste trabalho estão na forma *tris*-complexos e apresentam octacoordenação, ou seja, os complexos orgânicos são compostos por um íon central emissor (no caso, Eu^{3+} e Tb^{3+}) que está ligado a oito átomos de oxigênio e/ou nitrogênio (no caso, está ligado por três ligantes β -dicetonas e um outro ligante heteroaromático). Na Fig. 2.6 são apresentadas as estruturas dos complexos de Tb^{3+} e Eu^{3+} que são inéditos e foram sintetizados pelo grupo coordenado pelo Prof. Hugo Gallardo do Departamento de Química da UFSC. Na Ref. [47] é descrito em detalhes o processo de síntese do complexo de Eu^{3+} .

A síntese do complexo de Tb foi preparada de maneira semelhante à do Eu, onde foi substituído o íon de Eu^{3+} pelo Tb^{3+} e o TTA pelo ACAC (acetilacetona).

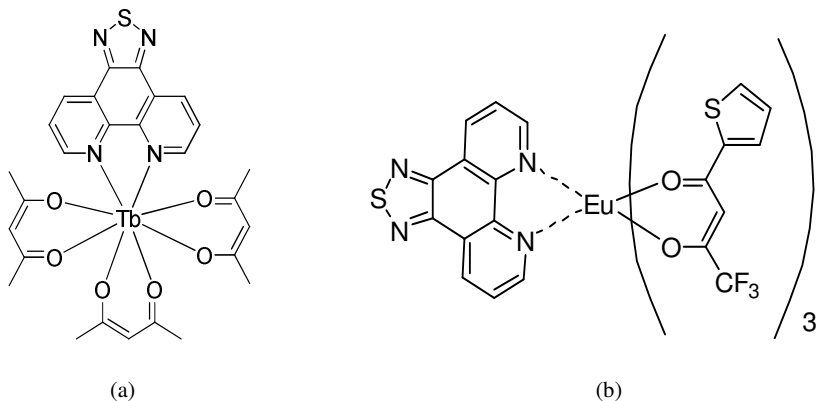


Figura 2. 6 - Estruturas dos complexos de (a) Tb^{3+} e (b) Eu^{3+}

2.3.8 Material Host (molécula receptora de portadores de cargas)

Os materiais utilizados como molécula receptora de portadores de cargas (molécula Host) são obrigados a apresentar as seguintes propriedades:

- Boa condução de elétrons e buracos com estabilidade química, térmica e eletroquímica.
- Os níveis de energia (HOMO e LUMO) da molécula Host apropriados. Para que a transferência de energia seja eficiente é preciso que o LUMO da molécula receptora seja menos profundo (está acima) do que o LUMO da molécula doadora (molécula Guest) utilizado como camada eletroluminescente no OLED. Do mesmo modo, que o HOMO da molécula receptora dever ser mais profunda (está abaixo) do que o HOMO molécula receptora.
- Os processos de transferência de energia devem ser rápidos.

O CBP (4,4'-bis(9-carbazolil)-bifenil) é a molécula receptora mais utilizada para materiais orgânicos que utilizam a emissão dos estados tripleto, como o complexo de β -dicetonatos de Terras-raras utilizados no presente trabalho. Seus níveis de energia HOMO e LUMO são -6.3 eV e -3.0 eV, respectivamente. Curiosamente, foi demonstrado que o CBP possui característica de transportador bipolar [48]. A Fig. 2.7 mostra a estrutura molecular do CBP.

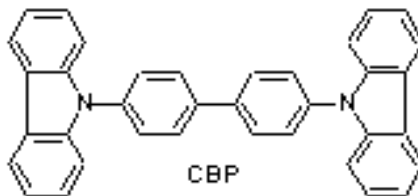


Figura 2. 7 - Estrutura molecular do CBP.

2.3.9 Transferência de Energia

Vários mecanismos de transferência de energia podem ocorrer quando duas moléculas interagem e pelo menos uma delas está em um estado eletrônico excitado. Esses mecanismos de transferência podem ser *radiativos* ou *não-radiativos*. Dentre os não radiativos pode-se citar o mecanismo de Förster e o mecanismo de Dexter. Entre os mecanismos radiativos pode-se citar o de transferência de energia radiativa (trivial). A eficiência de cada um desses processos é função da distância de separação entre as espécies que estão interagindo, variando-se a forma de dependência em cada caso.

Para uma transferência de energia *não-radiativa*, há duas maneiras de se explicar esta transferência, considerando-se uma atração *coulombiana* ou em termos de *troca de elétrons* entre uma *molécula Guest* (que fornece energia) e *molécula Host* (que recebe energia). A Fig. 2.8 mostra a diferença entre estes dois mecanismos.

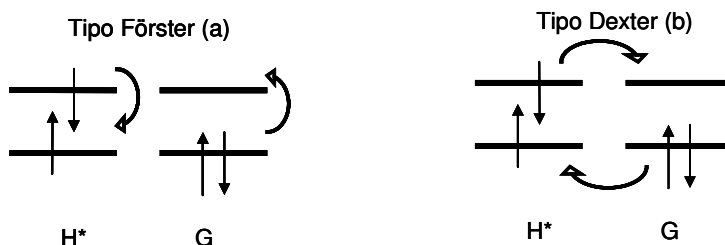


Figura 2. 8 - Mecanismo de TE: (a) tipo Förster e (b) tipo Dexter. H*: estado excitado da molécula Host e G: estado fundamental da molécula Guest.

O mecanismo coulombiano, também chamado de transferência de energia do tipo Förster [49] tem atuação a longa distância (~10nm), não requer contato físico entre as moléculas Guest e Host, mas necessita de

sobreposição dos espectros de emissão da molécula Guest e absorção da molécula Host, é uma interação dipolo-dipolo. Um fato relevante é que é que as moléculas Guest e Host devem ter suas transições permitidas pelas regras de seleção. Este tipo de transferência de energia ocorre através do efeito antena, isto é, a molécula Guest absorve a energia e transfere para a molécula Host.

O outro mecanismo de transferência de energia, a *troca de elétrons* ou do tipo Dexter [50], difere do tipo Förster na necessidade de colisão entre os participantes do processo, pois envolve sobreposição de orbitais entre as moléculas Guest e Host e na distância necessária para que ocorra (~ 1 nm). A sobreposição pode ser obtida com uma ligação entre os participantes. É uma dupla troca de elétrons entre essas moléculas devendo obedecer à regra de seleção de spin. Um exemplo típico do mecanismo *troca de elétrons* é a extinção dos estados tripleto de molécula que tem estados fundamentais tripleto.

O mecanismo básico para a TE radiativa consiste na emissão de um fóton pela molécula Guest que está no estado excitado e absorção deste fóton de luz pela molécula Host, que está no estado fundamental.

O processo trivial pode ocorrer entre moléculas idênticas, o que pode acarretar os efeitos observados de auto-absorção e reemissão. No caso da transferência radiativa pode ocorrer auto-absorção e reemissão por parte do receptor e distorções no espectro de emissão do doador, sendo este último um parâmetro importante para distinguir o processo trivial do processo via Förster.

2.3.9.1 Transferência de Energia – Sistema de molécula Host-Guest

A transferência de energia para éxcitons criados pela recombinação de cargas injetadas em OLEDs baseado em complexos de TR^{+3} envolve os processos de transferência de energia de Dexter e Förster [51]. Desta forma, precisamos conhecer os fundamentos que estão por trás dos processos eletrônicos destas moléculas orgânicas, que pode ser ilustrado esquematicamente na Fig. 2.9.

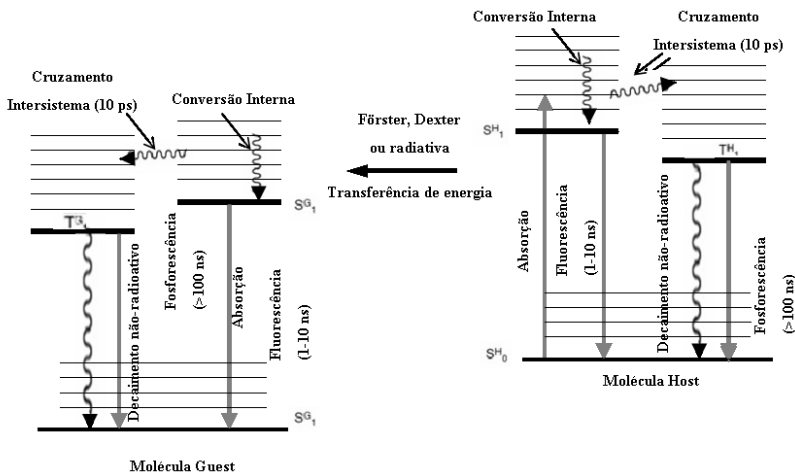


Figura 2. 9 - Processos eletrônicos em moléculas Host-Guest, em que as moléculas Guest podem emitir luz tanto a partir de estados singletos como tripletos.

Fonte: S0(Host) e S0(Guest): estados singletos fundamentais das moléculas Host e Guest, respectivamente. S1(Host) e S1(Guest): estrados singletos excitados das moléculas Host e Guest, respectivamente. T0(Host) e T0(Guest): estrados tripletos excitados das moléculas Host e Guest, respectivamente.

Quando se excita uma molécula Host, (por exemplo, o CBP) a partir de seu estado fundamental, seja por absorção de energia luminosa ou mediante a energia elétrica, ela passa para um estado de energia superior, podendo liberar diretamente sua energia mediante a recombinação radiativa ou não-radiativa, retornando, assim, ao seu estado fundamental. No entanto, na presença de uma molécula Guest (por exemplo, complexo de TR^{+3}) apropriada, pode ocorrer uma transferência de energia entre as moléculas. Esta última possibilidade pode ser explicada pelo processo de transferência de Forster, de Dexter ou de transferência radiativa de energia. Nesse momento, a recombinação radiativa se produziria em uma molécula luminescente Guest. É preciso notar que o espectro de emissão correspondente se deve apenas à emissão desta molécula Guest, quando o processo de transferência se completa, caso contrário, se diz que a transferência não foi completada, podendo combinar os espectros de ambas as moléculas.

Como os estados excitados podem transferir de molécula para molécula, conservando seu spin e energia, é possível seu tratamento como quase-partículas denominadas éxcitons. Os estados excitados altamente localizados são conhecidos como éxcitons de Frenkel, e

possui um raio de poucos angstroms. Os éxcitons de Frenkel podem ser tratados como o salto (*hop*) de portadores de carga para uma molécula vizinha. A taxa de salto de éxciton é dada pelo produto da taxa de transferência de elétron pela taxa de transferência de buracos.

Durante o funcionamento do OLED, são criados estados singletos e tripletos em uma molécula Host, que posteriormente, dão origem a formação de estados excitados em um Guest mediante a transferência de carga e energia. Para que o sistema Host-Guest seja eficiente, deve-se considerar vários fatores, como: a compatibilidade de fase de ambos, a agregação das moléculas, compatibilidade dos níveis de energia (HOMO e LUMO) e o alinhamento dos orbitais.

Thomas *et al* [52], estudaram a EL eficiente em sistemas Host-Guest através de métodos computacionais, considerando uma molécula Host de carbazol apropriada para os complexos de Irídio fosforescentes (molécula Guest). Neste processo de transferência de carga, a banda proibida de energia do host deve ser contida dentro da banda de energia do Guest (complexo de Ir) para facilitar o transporte de buracos e elétrons da segunda para a primeira, onde se recombinam Fig. 2.10.

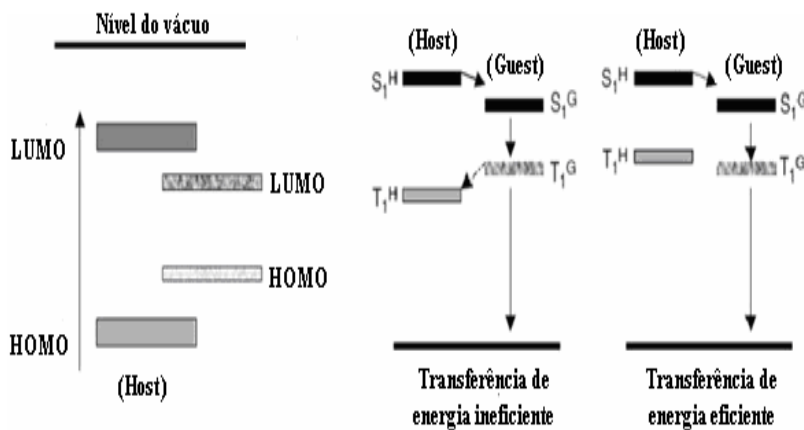


Figura 2. 10 - Relação dos níveis de energia em sistema Host-Guest fosforescentes.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais e os equipamentos necessários para a fabricação e caracterização dos dispositivos. Também, mostraremos a preparação das amostras, o aparato experimental utilizado para a deposição dos filmes finos e para a construção dos OLEDs.

3.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Sabendo que os OLEDs são preparados com uma heterojunção depositada entre dois contatos, sendo um contato metálico e outro de ITO, utilizamos o método de padrões simples com fita adesiva [53], com a finalidade de se obter um maior controle de região de emissão e evitar curtos-circuitos nos dispositivos.

A seguir apresentamos as etapas realizadas na preparação dos substratos usados neste trabalho:

- i. A lâmina de vidro/ITO comercial é recortada com o tamanho desejado (1,5 cm por 2,0 cm);
- ii. Proteção da área a não ser atacada com fita isolante;
- iii. Cobrir o substrato com uma suspensão de pó de zinco com água e esperar secar;
- iv. Ataque químico com uma solução 7:3 de ácido clorídrico (HCl) em água para corroer o ITO restante;
- v. Imersão em água para remoção da pasta + ácido (a ação do ácido sobre o zinco e o ITO forma sais de Índio que são solúveis em água);
- vi. Remoção com acetona de eventuais resquícios de resina provenientes da fita isolante;
- vii. Realização da limpeza completa do substrato.

Após a realização das etapas descritas acima, os substratos podem ser utilizados na fabricação dos OLEDs, Fig. 3.1.

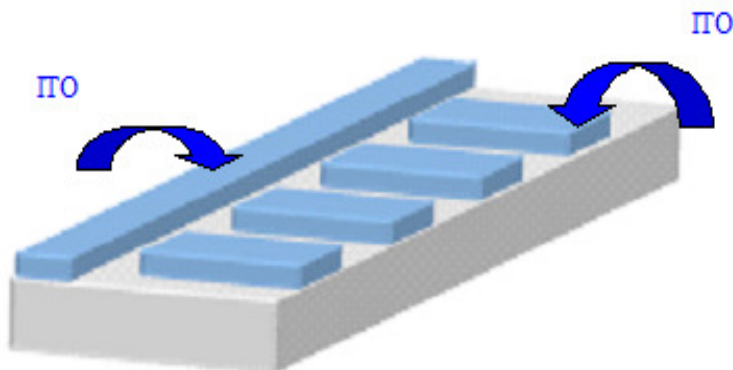


Figura 3. 1 - Substrato para fabricação e caracterização de OLEDs.

3.1.1 Limpeza dos substratos

A limpeza dos substratos é essencial para o bom funcionamento dos dispositivos, pois facilita a adesão entre o substrato e o material depositado, evitando contaminações prejudiciais ao seu funcionamento.

Para assegurar a qualidade do substrato procede-se com o seguinte método de limpeza: colocamos luvas para a proteção e também para evitar a contaminação do substrato pelas impurezas das mãos, em seguida, utilizamos lenços de papel e éter de petróleo para o desengorduramento da superfície do substrato (colocando o substrato entre dois lenços de papel, próprios para limpeza e embebidos em éter, esfregando-se os lenços sobre os substratos). Depois, são colocados num bécher com solução 9:1 de água destilada (deionizada) e detergente neutro Extran MA 02 (MERCK). Essa solução é aquecida até ferver. Em seguida, substitui-se a solução de água destilada e detergente por água destilada (deionizada) pura até que não haja mais a formação de espuma, ou seja, até que não haja mais detergente na água. No último enxágüe, os substratos são então levados ao ultra-som por 10 minutos. Terminada essa etapa, o próximo passo é transferi-los para um bécher com acetona e levá-los ao ultra-som por 15 minutos, e por fim são colocados em um bécher com álcool isopropílico e levados ao ultra-som por 15 minutos. Após, os substratos são levados a uma estufa para sua secagem e/ou secados com jato de N_2 . Depois de todo esse processo, os mesmos estão prontos para serem utilizados.

3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS

Todos os filmes finos foram depositados através de uma evaporadora térmica resistiva que usa a técnica de evaporação física por fase vapor (PVD-*Physical Vapor Deposition*). Em geral um processo de PVD é composto basicamente por quatro etapas:

- Emissão de partículas de uma fonte;
- Transporte destas partículas até o substrato;
- Condensação no substrato;
- Processos de superfície ativados termicamente;

O material a ser depositado é aquecido até uma temperatura na qual sua pressão de vapor seja suficientemente alta fazendo com que as partículas difundam da fonte (geralmente, um cadinho metálico) para a câmara de deposição.

Como o material se encontra a baixíssimas pressões ($\sim 10^{-8}$ Torr = 10^{-6} Pa), sua temperatura de evaporação sofre uma acentuada redução, causada pela diminuição da pressão ambiente, resultando, assim, em um fluxo de partículas da fonte em direção ao substrato, que somente ocorre quando a energia cinética de cada molécula correspondente ao componente perpendicular à superfície seja maior que a necessária para manter as forças intermoleculares. A energia cinética aumenta com a temperatura e desta forma a evaporação ocorre com perda de energia interna do material. Quando as moléculas se encontram com a superfície do substrato, que permanece à temperatura ambiente, se condensam formando um filme [54].

3.2.1 Descrição do sistema de deposição dos OLEDs

Para a produção dos OLEDs foi utilizado um sistema de alto vácuo (Fig.3.2) do Laboratório de Dispositivos Orgânicos (Lador – INMETRO). Este sistema consiste de duas câmaras de deposição, sendo uma de orgânicos (contendo seis fontes térmicas e três disponíveis para expansão, esta configuração permite a realização do processo de co-deposição para a produção de dispositivos com estruturas complexas) e outra de metais e óxidos (contendo três fontes resistivas e um “rf-sputting”, também permite co-deposição).

Elas são interligadas por uma câmara de transferência de porta substrato também em alto vácuo, que possibilita a passagem das amostras de uma câmara de deposição para a outra sem contato com o

ar. Desta forma, o crescimento das várias camadas orgânicas e metálicas, que compõem o dispositivo pode ser realizado sem a necessidade da quebra do vácuo, evitando assim, a contaminação da superfície dos filmes pela ação da atmosfera ambiente.

Completando o sistema de deposição, existe um conjunto de duas *gloves boxes*. Tais equipamentos permitem um controle preciso da atmosfera, sendo que uma delas possui um equipamento de *spin coating*. No interior das *gloves boxes* é mantido um controle rigoroso dos percentuais de umidade e oxigênio, permanecendo estes em níveis inferiores a 2 ppm (parte por milhão).

Uma das características importantes deste sistema é o controle metroológico das espessuras. É possível obter taxas de deposição inferiores a $0,5 \text{ \AA/s}$ com uma variação menor do que 5 %. Tal controle permite a obtenção de filmes com espessuras bem definidas e alta reprodutibilidade. A calibração dos medidores de taxas de deposição é obtida pela medida direta das espessuras dos filmes em um perfilômetro calibrado e rastreável a padrões internacionais.

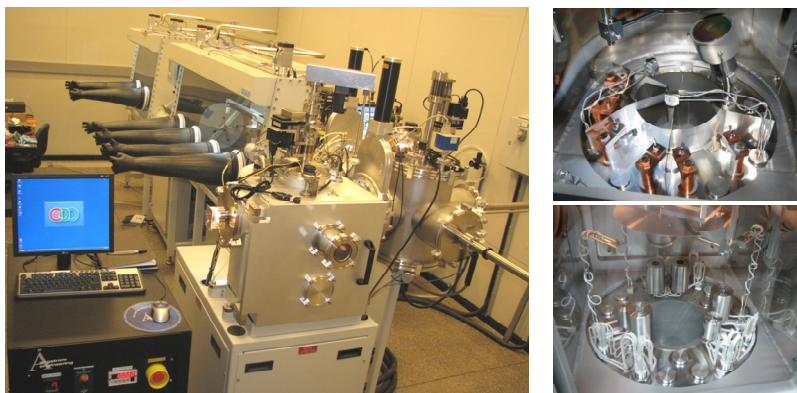


Figura 3. 2 - À esquerda: o sistema utilizado para a deposição dos filmes finos e produção dos dispositivos. À direita: o interior da câmara de deposição dos filmes finos orgânicos (embaixo) e dos filmes de metais (em cima).

Na Fig. 3.3 é mostrado um esquema simplificado do sistema de deposição térmica utilizado.

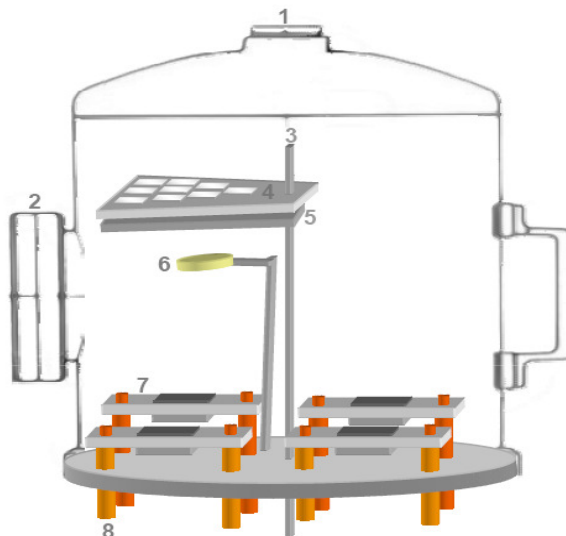


Figura 3.3 - Esquema simplificado do sistema de deposição térmico resistivo utilizado para a deposição dos filmes orgânicos.

Fonte: (1) câmara de deposição, (2) visor. (3) eixo central para rotação do porta-amostra, (4) porta-amostra, (5) "shutter", (6) cristal de quartzo do controlador, (7) cadinhos, (8) eletrodos da fonte de alimentação.

3.2.1.1 Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes orgânicos

Na tabela 3.1, constam os parâmetros de deposição utilizados durante o processo de deposição dos materiais orgânicos e metálicos. Todos os parâmetros são controlados e monitorados por computador através do sistema de deposição descrito acima.

Os valores da densidade dos complexos de terras-raras são aproximados e foram utilizados com base numa calibração de espessura [55]. Essa calibração consiste em escolher um valor aproximado para a densidade do material e ajustar as duas variáveis de deposição chamadas de *Z-ratio* e *Tooling Factor* (que serão descritas na próxima seção) para 1,0 e 100%, respectivamente. Posteriormente, realiza-se a deposição do material a ser calibrado. O sistema de monitoramento, com base nestes parâmetros, vai fornecer a indicação da taxa de deposição e estimar a espessura depositada. Em seguida, mede-se a espessura do filme fino com auxílio de um perfilômetro. A espessura indicada pelo perfilômetro serve como *feedback* para corrigir os parâmetros iniciais até que a

espessura final do filme medido *in situ* pelo sensor coincida (dentro de uma aproximação de ± 10 %) com a medida da espessura do filme realizada em seguida com o perfilômetro.

Tabela 3. 1 - Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes orgânicos.

Material	Densidade (g/cm ³)	Z-ratio	Tooling Factor (%)	Taxa de Deposição (Å/s)	Espessura (Å)
CuPc	1,30	1,0	8,7	0,5	100-150
MTCD, NPB	1,22	1,0	10,4	0,5	300-400
CBP	1,30	1,0	10	0,5-3,8	350-500
Alq ₃	1,45	1,0	11	0,5	150
Eu (TTA) ₃ TPHEN	1,30	1,0	16,7	0,5	500
Tb (ACAC) ₃ TPHEN	1,30	1,0	7,5	0,3-0,5	25-500

Os materiais orgânicos foram depositados termicamente em um cadinho de Quartzo, a partir de uma pressão base de aproximadamente 10^{-8} Torr. Enquanto, que o Alumínio (Al) foi depositado em um filamento de tungstênio com uma pressão base da ordem de 10^{-7} Torr. No caso, dos materiais orgânicos CuPc, MTCD e NPB o menor valor da espessura foram utilizados no processo de otimização dos dispositivos, enquanto que o CBP e Tb (ACAC)₃TPHEN as espessuras foram variadas entre estes valores, conforme a concentração do complexo Tb (ACAC)₃TPHEN dentro da matriz CBP.

3.2.1.2 Parâmetros de calibração do sistema de medidas de espessura dos filmes orgânicos

O Z-ratio é um parâmetro que depende do material que esta sendo depositado e que, em geral, é tabelado para uma grande quantidade de substâncias. Este parâmetro possui a seguinte relação com a densidade e o módulo de cisalhamento dos materiais envolvidos na deposição:

$$Z = \sqrt{\frac{d_q \mu_q}{d_f \mu_f}} \quad (3.1)$$

onde d_f e μ_f são a densidades do filme (em g/cm³) e o seu módulo de cisalhamento (em dina/cm²), respectivamente; d_q e μ_q são as densidades do quartzo (2,648 g/ cm³) e o seu módulo de cisalhamento (2,95x10¹¹ dina/ cm²).

O parâmetro *Tooling Factor* é um parâmetro empírico, que tem a função de corrigir o valor da espessura indicado no monitor XTC relativa à espessura do filme pelas diferenças geométricas entre o sensor (quartzo) e os substratos. Para este parâmetro é indispensável uma calibração, por meio de um processo de aproximações sucessivas (*feedback*), utilizando a medida de espessura realizada a posteriori num perfilômetro [55].

A razão entre o valor indicado pelo XTC e aquele que se obtém com o perfilômetro serve como fator de correção, de acordo com a relação:

$$T_{Factor}(\%) = TF_I \frac{T_M}{T_X} \quad (3.2)$$

onde T_M é a espessura determinada com o perfilômetro, T_X a espessura lida no monitor XTC e TF_I o valor inicial do Tooling Factor TF_I .

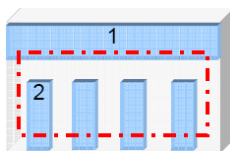
3.2.2 Etapas do processo de fabricação dos OLEDs

O processo de fabricação dos OLEDs consiste das seguintes etapas:

- Preparação e limpeza dos substratos.

Esta etapa é extremamente importante para o bom funcionamento do dispositivo, tendo a finalidade de se obter um maior controle de região de emissão e evitar curtos circuitos nos dispositivos, evitando contaminações prejudiciais ao seu funcionamento.

Os contatos elétricos são produzidos nesta etapa de preparação do substrato, através da técnica de fita adesiva.

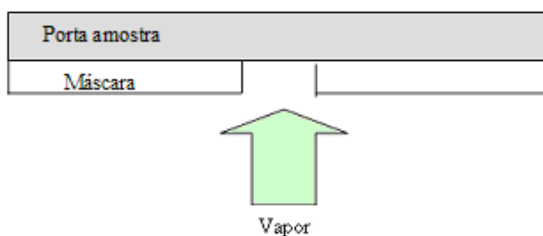


A tira de ITO que atravessa todo o comprimento do vidro (1) é usada como suporte para o filme de alumínio (eletrodo negativo). As tiras de ITO (2) são os eletrodos positivos, e constituem cada um deles um OLED independente. Todas as tiras compartilham o mesmo eletrodo negativo (1).

- Deposição dos filmes finos orgânico e metálico.

Todas as camadas foram sequencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de ITO preparado e limpo. Os materiais orgânicos foram depositados termicamente em um cadinho de Quartzo, a partir de uma pressão base de 10^{-8} Torr. Finalmente, os substratos contendo as sobreposições de filmes finos orgânicos foram transferidos para a câmara de metais, onde foi evaporado o alumínio utilizando um filamento de tungstênio. Os “pellets” de alumínio (pureza de 99,99%) foram adquiridos pela Kurt & Lesker [56].

Área útil para depositar os filmes finos orgânicos e metálicos.



- Ilustrações do dispositivo final.

Com esse tipo de arranjo, podem-se usar conectores presos ao ITO para fazer a conexão elétrica do dispositivo sem correr o risco de que eles perfurem o dispositivo e causem curto circuito. Na tira de ITO horizontal se conecta o terminal negativo e nas verticais os positivos. A Fig. 3.4 apresenta um exemplo real de OLEDs produzido no Lador-INMETRO.

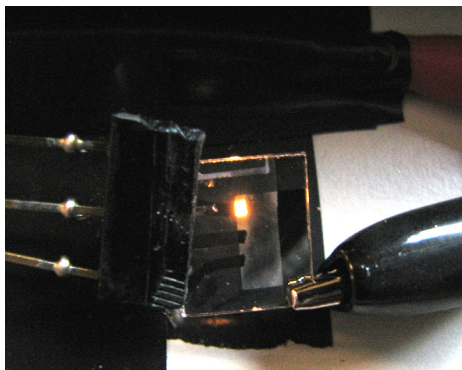


Figura 3. 4 - Foto de um OLED produzido no Lador-INMETRO.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Medida da Espessura

Para calibrar um dos parâmetros de correção geométrica (*tooling fator*) utilizados na deposição, precisamos encontrar algumas espessuras dos filmes finos orgânicos depositados. Para isto, foi utilizado um perfilômetro da Veeco modelo Dektak 6M (metrológico) pertencente à Divisão de Metrologia em Materiais / Diretoria de Metrologia Científica / Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Dimat/Dimci/Inmetro).

Para realizar a medida, uma agulha geralmente de diamante, com um diâmetro de $7\mu\text{m}$ percorre a superfície do filme e variações na topografia são apresentadas na tela de um computador. Com o auxílio de um programa é possível calcular as variações de altitude no filme.

3.3.2 Medidas de absorção óptica

Para realizar as medidas de absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), utilizamos filmes depositados sobre quartzo para evitar a interferência da absorção do substrato nas medidas. Ainda com a finalidade de eliminar interferência provocada pelo substrato foi subtraída a absorção do substrato puro de cada medida realizada.

Em todas as medidas de absorbância foram utilizados os espectrofotômetros Perkin-Elmer modelo Lambda 950 e HP 8452A. Esses equipamentos permitem a realização de medidas de absorção por transmitância, onde podemos variar os espectros de 200 a 800nm com uma resolução de 2nm.

3.3.3 Medidas de Fotoluminescência e Eletroluminescência

Para realizar as medidas de fotoluminescência e eletroluminescência foi utilizado um espectrofluorímetro da Photon Technology International (PTI) modelo 1460, do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Molecular, Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC/RJ, coordenado pelo Professor Marco Cremona, Fig. 3.5. A partir deste equipamento pudemos obter os espectros de excitação e emissão dos compostos orgânicos utilizados.

Como fonte de excitação o equipamento possui uma lâmpada de arco de xenônio de 75 W e o sistema de detecção da emissão é feito através de um tubo fotomultiplicador com sensibilidade de detecção entre 185-800 nm. A seleção do comprimento de onda de excitação e da emissão é realizada por meio de dois monocromadores, um para excitação e outro para emissão. Todo o processo de aquisição de dados e medidas é controlado por um software adequado.

Na realização das medidas de excitação e fotoemissão a amostra é posicionada de maneira oblíqua ao feixe incidente, para que nenhuma luz refletida chegue ao detector e inviabilize a medida.

Na eletroluminescência fechamos o compartimento emissor de luz, pois a excitação do material fluorescente (fluoróforo) acontece por meio de absorção de energia elétrica. Em seguida, adaptamos o porta amostra com um suporte para OLEDs, contendo os contatos elétricos necessários para a realização das medidas. Depois, o OLED foi posicionado de frente para a lente de emissão e alimentado por uma

fonte de tensão externa.

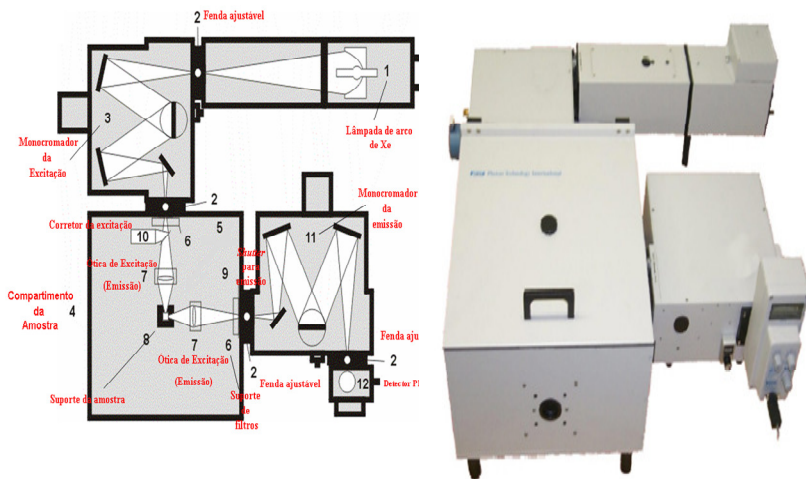


Figura 3. 5 - Diagrama esquemático do espectrofluorímetro PTI modelo 1469. O sistema eletrônico de controle e o computador não são mostrados.

3.3.4 Medidas Elétricas

As medidas elétricas são essenciais na investigação das propriedades eletro-ópticas dos materiais orgânicos, permitindo a obtenção das curvas de *Densidade de Corrente Vs Tensão* que podem fornecer informações a respeito dos processos de injeção e transporte de cargas. Para se obter tais curvas utilizamos uma fonte de tensão programável e calibrada da marca Keithley, modelo 2240, que é controlada por um programa desenvolvido com base no LabView, assim podemos controlar a tensão aplicada e simultaneamente realizar a medição da corrente gerada no dispositivo.

O processo de aquisição das propriedades elétricas pode ser realizado em conjunto com a aquisição da potência luminosa obtida, com o auxílio de um medidor de potência calibrado. Com o uso destes dois sistemas, podemos obter desde o modelo de injeção de portadores até a eficiência do dispositivo. Esta última será o parâmetro determinante para verificar uma melhoria nas propriedades dos OLEDs. A Fig. 3.6 mostra um esquema de como foram realizadas estas medidas.

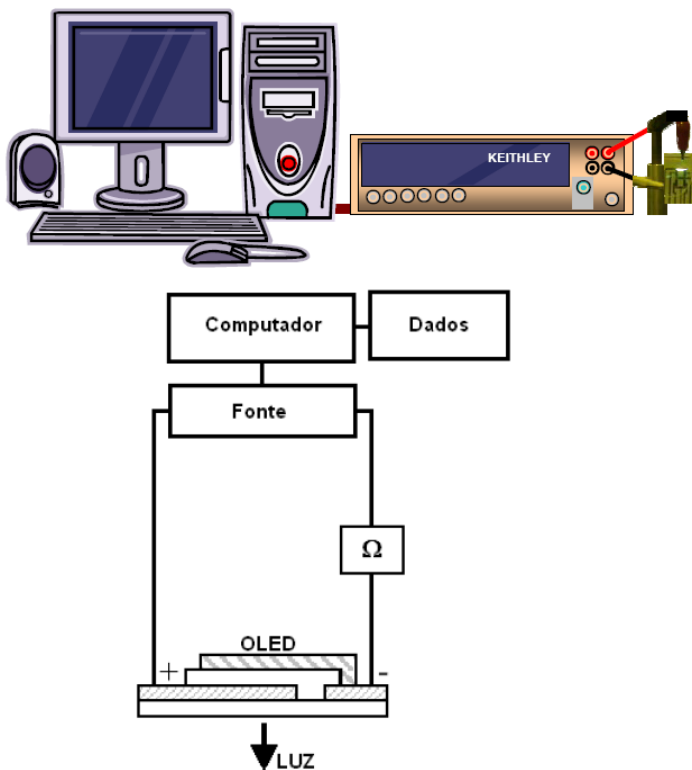


Figura 3.6 - Esquema do aparato experimental utilizado para obter as curvas de I-V dos OLEDs, (Ω) resistência elétrica (1K Ω).

CAPÍTULO 4

COMPLEXOS β -DICETONATOS DE TERRAS-RARAS COMO CAMADA EMISSORA

4.1 INTRODUÇÃO

Vários estudos têm mostrado que os complexos β -dicetonatos de Terras-Raras são materiais que exibem propriedades fotofísicas interessantes para sua aplicação em dispositivos orgânicos eletroluminescentes [10,40]. Principalmente por causa dessas propriedades, estamos interessados no desenvolvimento de OLEDs utilizando estes materiais como camada emissora de luz.

Tipicamente dois tipos de dispositivos têm sido pesquisados: no primeiro tipo o complexo de TR^{+3} atua simultaneamente como camada emissora e transportadora de elétrons; o segundo tipo o complexo de TR^{+3} atua como dopante de uma molécula Host na camada emissora.

Neste capítulo, mostraremos os resultados e análises referentes aos dois grupos de complexos β -dicetonatos de TR^{3+} que atuaram como camada emissora nos dispositivos. Estes grupos são compostos pelos complexos Tb (ACAC)₃TDPHEN e Eu (TTA)₃TDPHEN, respectivamente.

4.2 GRUPO I: COMPLEXO Tb(ACAC)₃TDPHEN

4.2.1 Fotofísica

O estudo das propriedades óticas do complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN, foi realizado por análise de espectroscopia de absorção de UV-visível e emissão em filmes finos, a temperatura ambiente.

A Fig. 4.1 apresenta o espectro de absorção de um filme fino produzido com o complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN onde pode-se observar facilmente que seus picos de absorção característicos estão localizados em 256 e 292 nm. Na referência [42] podemos encontrar os espectros de absorção dos ligantes livres e deste complexo em solução de acetonitrila. Este espectro mostra que o complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN exibe as bandas características do ligante

TDPHEN, indicando que a coordenação com o íon de Tb^{3+} não exerce uma influência significativa no estado energético $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante. Já as bandas do ligante ACAC são mais difíceis de serem atribuídas por estarem localizadas em um menor comprimento de onda e sobrepostas com as do ligante TDPHEN.

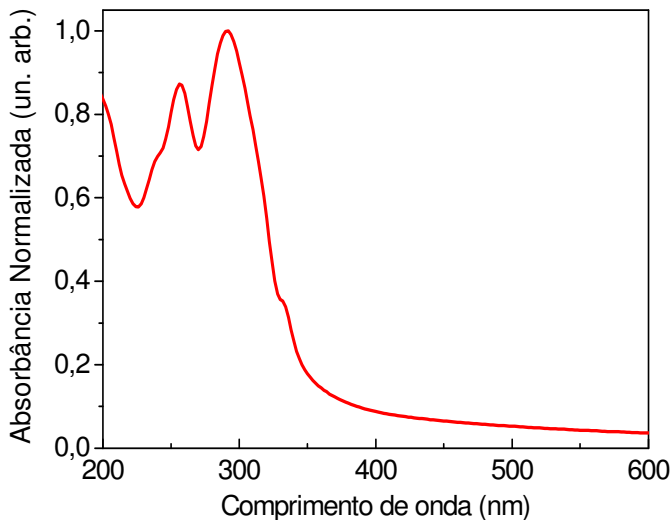


Figura 4. 1 - Espectro de absorção do complexo $Tb(ACAC)_3TDPHEN$.

O espectro de fotoluminescência de um filme de 50nm desse mesmo complexo, depositado termicamente sobre um substrato de quartzo é mostrado no Fig. 4.2. Analisando o espectro de fotoluminescência é possível verificar as transições oriundas do estado emissor 5D_4 para os níveis 7F_j ($j=6, 5, 4, 3$), com as seguintes faixas espectrais 488 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 546 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 584 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$), 619 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) nm. A transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (em torno de 546nm) é a mais intensa, e consequentemente, é responsável pela cor de emissão verde na presença de radiação UV.

Com base nos excelentes resultados de fotoemissão apresentado pelo complexo de Tb^{3+} , propusemos a fabricação de um OLED baseado neste complexo com o objetivo de obter um dispositivo capaz de emitir luz com a mesma pureza de cor obtida em seu espectro de fotoluminescência.

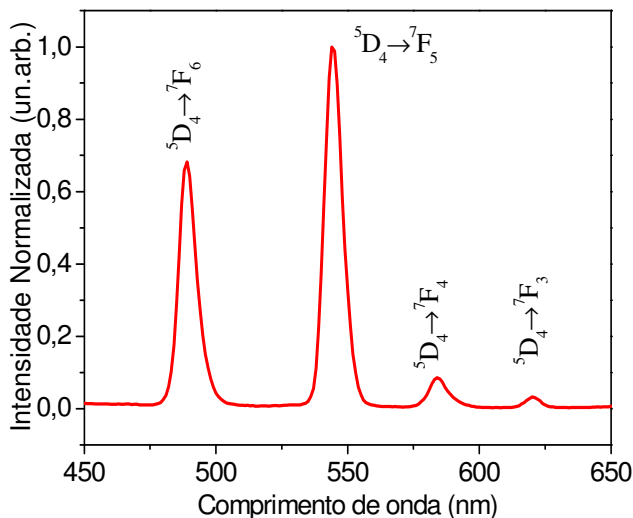


Figura 4. 2 - Espectro de fotoluminescência do complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN.

4.3 COMPLEXO Tb(ACAC)₃TDPHEN: CAMADA EMISSORA E TRANSPORTADORA DE ELÉTRONS

Para avaliar a habilidade desse complexo em atuar simultaneamente como camada emissora e transportadora de elétrons, foi fabricado um dispositivo contendo a seguinte estrutura: ITO/NPB(40nm)/ [Tb(ACAC)₃TDPHEN](50nm)/Al(150nm), onde o NPB atua como camada transportadora de buracos e o complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN atua simultaneamente como camada emissora e transportadora de elétrons, conforme a Fig. 4.3. Todas as camadas foram sequencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de ITO, sem quebra de vácuo, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no capítulo 3.

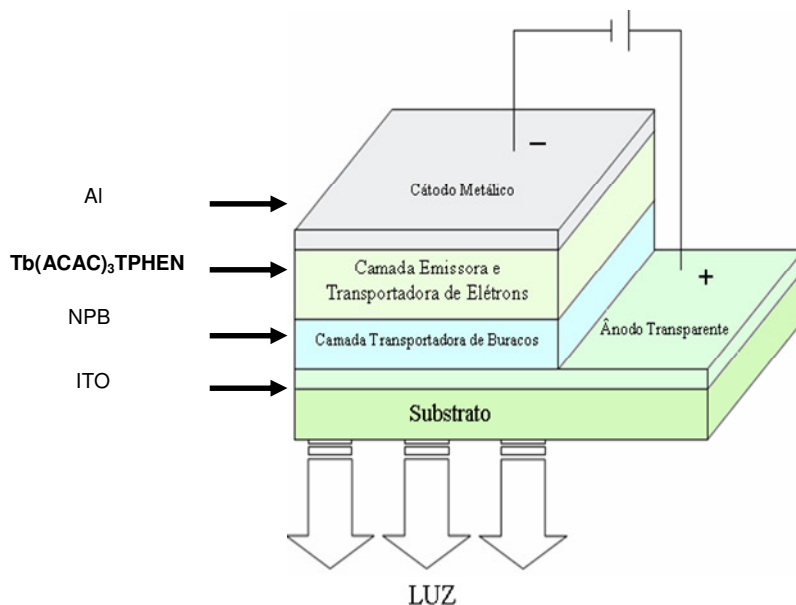


Figura 4. 3 - Estrutura esquemática do dispositivo I.

O espectro de eletroluminescência do dispositivo I em função da tensão está apresentado na Fig. 4.4, observa-se na eletroluminescência uma intensa emissão de cor laranja (da ordem máxima do fotodetector 10^6) (Fig. 3.4), quando esperávamos observar as transições características do íon de Tb, conforme o espectro de fotoluminescência (Fig. 4.2). Esta emissão é resultado da sobreposição de duas bandas largas: a primeira banda larga centrada em 435nm foi identificada como proveniente da eletroemissão do NPB [57]. Pode-se notar que pelo menos um fator pode ser citado para explicar o surgimento da eletroluminescência do NPB: os elétrons injetados pelo cátodo (no caso, uma camada fina de Al), são posteriormente transportados através da(s) camada(s) orgânica(s) até chegar à camada de NPB (camada transportadora de buracos), fazendo com estes se recombinem com os buracos presentes nesta camada, permitindo, assim, a formação dos éxcitons, e conseqüentemente, sua emissão; a segunda banda larga localizada em torno de 590nm mostra que o mecanismo de transferência de energia dos ligantes para íon de Tb⁺³ não é eficiente, ocorrendo transições radiativas dos estados excitados tripleto dos ligantes para o seu estado fundamental, gerando assim bandas espúrias e indesejadas no espectro de eletroemissão do dispositivo I, ou seja, a

eletrofosforescência do ligante TDPHEN.

O gráfico inserido na Fig. 4.4 é uma medida da curva de corrente vs tensão aplicada ($I \times V$) do dispositivo I mostra um comportamento típico de diodo. O dispositivo funciona a partir de uma tensão de aproximadamente 8 V com o máximo de tensão em 22V.

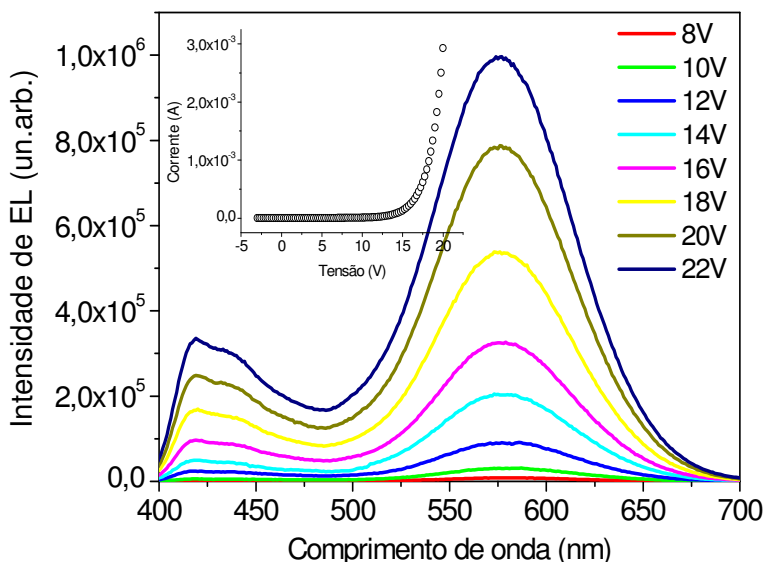


Figura 4.4 - Espectro de eletroluminescência do complexo $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$. O gráfico inserido é o da curva $I \times V$.

Apesar do dispositivo I apresentar uma emissão bastante intensa, como pode ser visto pela fotografia da Fig. 3.4, não conseguimos fabricar um dispositivo com a cor esperada (uma vez que não apareceram as linhas de emissão características do íon de Tb^{+3}), sendo que a eletroluminescência gerou emissão na cor laranja como pode ser visto no diagrama de CIE ((X,Y) *Chromaticity Diagram of the Commission Internationale de l'Eclairage*), da Fig. 4.5, onde $X=0,40$ e $Y=0,43$ para o círculo.

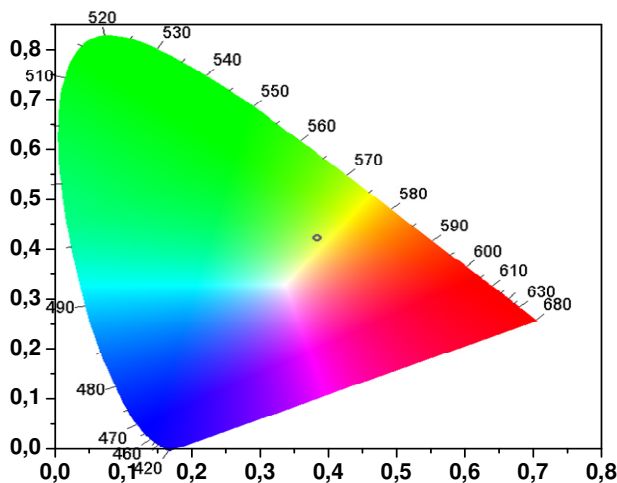


Figura 4. 5 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo I operando em uma tensão de 22V, com X = 0,40, Y = 0,43 (círculo).

O mecanismo de eletrofosforescência molecular neste dispositivo pode ser entendido através da Fig. 4.6.

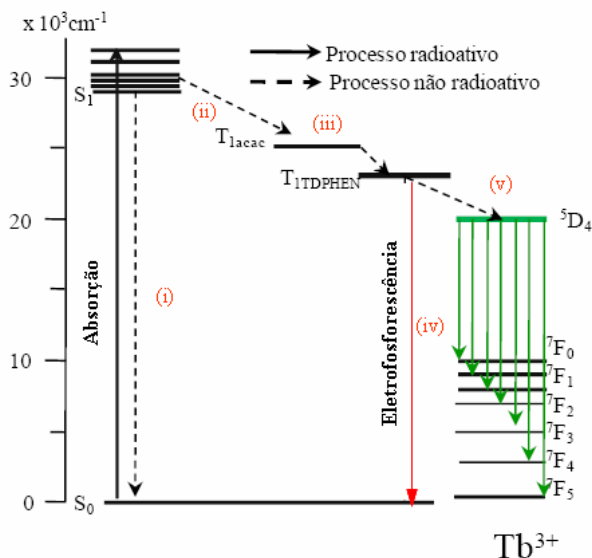


Figura 4. 6 - Esquema do mecanismo de eletroluminescência molecular do ligante TDPHEN.

Lembramos que os éxcitons originados nos OLEDs podem decair radiativamente emitindo luz e que os ligantes complexados ao íon de Tb^{+3} são excelentes absorvedores de energia, principalmente as β -dicetonas. Podemos explicar o mecanismo de eletrofosforescência que ocorre no dispositivo I, da seguinte forma: o ligante ACAC absorve a energia do decaimento radiativo dos éxcitons, transitando do seu estado singlete fundamental S_0 para o estado singlete excitado S_1 . Assim, a dissipação dessa energia absorvida pode ocorrer de dois modos: i) pode ocorrer uma transição radiativa do estado excitado para o estado fundamental S_0 ($S_1 \rightarrow S_0$) produzindo fluorescência do ligante ou ii) um decaimento não-radiativo, através de relaxação cruzada, chamada de cruzamento intersistema, do estado S_1 para o estado tripleto T_1 do ligante ACAC ($S_1 \rightarrow T_1$). Então pode (ou não) ocorre (iii) um decaimento não radiativo do estado tripleto excitado T_1 do ligante ACAC para o estado excitado T_1 do ligante TDPHEN. Por fim, neste estágio, ocorre a eletrofosforescência molecular, resultante de um decaimento radiativo entre o estado tripleto e o estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$) do ligante TDPHEN (iv). Através do esquema, pode-se perceber que não ocorre a transferência intramolecular de energia do estado tripleto do ligante TDPHEN para um nível ressonante do íon coordenado de Tb^{+3} (v), ou se ocorre, é muito ineficiente, a ponto de suas linhas características de emissão ficarem encobertas pela eletrofosforescência do ligante, confirmando a ausência das linhas estreitas de emissão do íon de Tb^{+3} .

Para sustentar a idéia de que a segunda banda larga que estava presente no dispositivo I era proveniente do(s) ligante(s) (especialmente do TDPHEN), foi necessário fabricar o dispositivo II com a seguinte estrutura:

ITO(180nm)/NPB(40nm)/[Gd(ACAC)3TDPHEN](50nm)/Al(150nm), onde podemos notar facilmente que ambos dispositivos possuem a mesma arquitetura, exceto pela substituição do complexo de Tb^{+3} pelo complexo de Gd^{+3} , conforme a Fig. 4.7. O íon de Gd^{+3} não emitirá, porque seu primeiro nível excitado está muito acima dos níveis de tripletos de qualquer matriz ou ligante usado comumente, ver tabela 2.3, forçando assim o decaimento (radiativo ou não) dos ligantes.

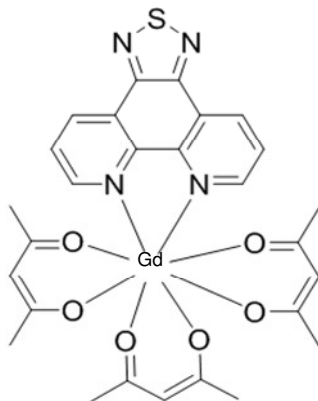


Figura 4. 7 - Estrutura do complexo de $\text{Gd}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$.

O espectro de eletroluminescência do dispositivo II para algumas tensões (Fig. 4.7) mostra que apesar de se tratar de um dispositivo contendo um complexo de Gd^{+3} como camada emissora e transportadora, os ligantes apresentam uma emissão considerável. As inversões das bandas são conseqüências de uma nova calibração do sistema de deposição, que provavelmente alterou as espessuras das camadas orgânicas de um dispositivo para o outro. Na mesma figura está inserida a curva de IxV que também apresenta um comportamento típico de diodo, acendendo com uma tensão de 6V e atingindo sua tensão máxima em 12V.

Através do dispositivo II, pode-se observar as mesmas bandas de emissão encontradas no dispositivo I, com isso fica confirmada que aquela segunda banda larga era mesmo proveniente do ligante TDPHEN.

Na Fig. 4.9 são apresentadas as curvas: (a) luminância vs densidade de corrente e (b) eficiência vs densidade de corrente, para os dispositivos I e II. Observamos que o dispositivo I apresenta uma luminância máxima de $0,36 \text{ cd/cm}^2$ em uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A/cm}^2$, atingindo uma eficiência de $0,8 \text{ cd/A}$, enquanto que o dispositivo II apresenta uma luminância máxima de $0,14 \text{ cd/cm}^2$ em uma densidade de corrente de $0,45 \text{ A/cm}^2$, atingindo uma eficiência de $0,4 \text{ cd/A}$. Como se pode notar, o dispositivo I é mais eficiente que o dispositivo II. Em ambos os dispositivos percebem-se uma diminuição da eficiência com o aumento da densidade de corrente.

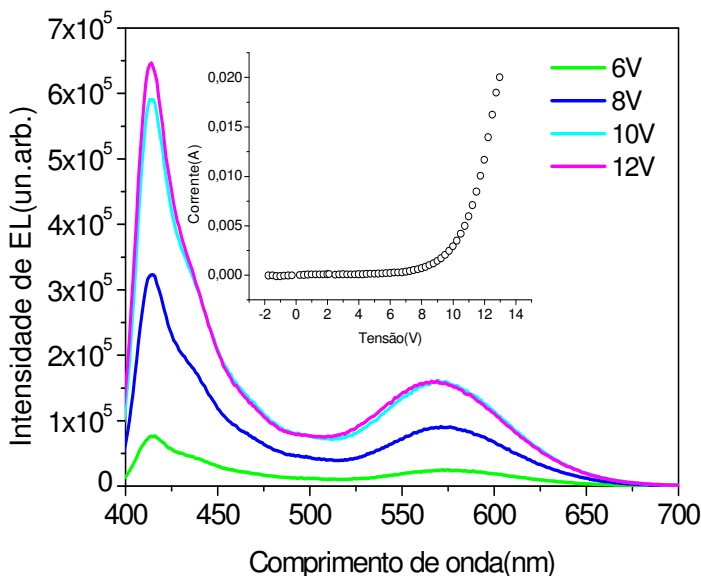


Figura 4. 8 - Espectro de EL do complexo $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$.

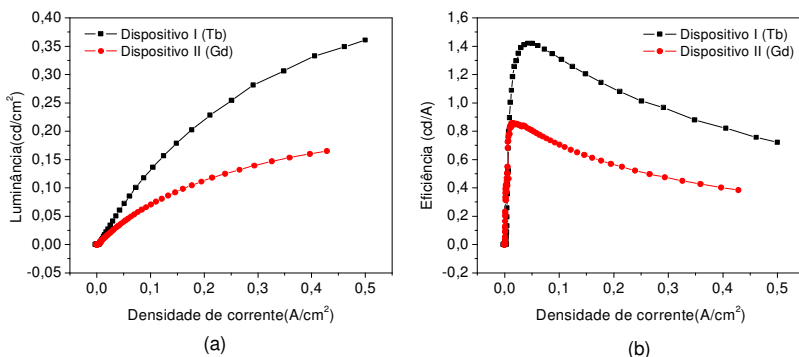


Figura 4. 9 - Curvas de (a) Luminância vs Densidade de corrente e (b) Eficiência vs Densidade de corrente, para os dispositivos I e II.

Além disso, existe também uma diminuição ou “*quenching*” da intensidade na luminescência em complexos de TR^{3+} causada por uma variedade de mecanismos que envolvem perda de energia não-radiativa [58]. No dispositivo I, provavelmente as moléculas do complexo de terras-raras estão muito próximos, fazendo com que um centro emissor (Tb^{3+}) absorva a intensidade de emissão de outro, pois eles se encontram

na mesma faixa de emissão. Com isso, admitimos a possibilidade de interação entre os ligantes dessas moléculas, resultando em uma transferência do estado tripleto do ligante TDPHEN de uma molécula do complexo de Tb^{3+} para o estado tripleto do ligante TDPHEN de outra, em vez de transferir para o íon central de Tb^{3+} , conseqüentemente, não observamos os picos de emissão do Tb^{3+} .

Com base nos valores dos níveis de energia HOMO e LUMO da tabela 4.1, foi possível construir um diagrama rígido de energia (HOMO-LUMO), para o complexo $Tb(ACAC)_3TDPHEN$ e NPB, mostrado na Fig. 4.10 juntamente com a função trabalho do Alumínio e do ITO.

Tabela 4. 1 - Os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO dos materiais orgânicos e os valores da função trabalho dos eletrodos.

Material	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Φ (eV)
$Tb(ACAC)_3TDPHEN$	5,1	2,5	
NPB	5,2	2,4	
Al			4,2
ITO			4,5

Os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO do complexo $Tb(ACAC)_3TDPHEN$ foram retirados da referência [42]. Nela pode-se encontrar as técnicas experimentais necessárias para sua obtenção.

Em relação ao nível de vácuo (zero), o complexo $Tb(ACAC)_3TDPHEN$ possui um valor de HOMO de 5,1eV, indicando uma pequena diferença de energia (0,1 eV) acima para injeção de buracos a partir do HOMO do NPB que é usado como transportador de buracos. Essa barreira é de 0,6 eV abaixo do nível de Fermi do ITO. Por outro lado, existe uma barreira aproximadamente 1,7 eV entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo $Tb(ACAC)_3TDPHEN$. Essa diferença sugere que no dispositivo I os buracos são injetados mais eficientes que os elétrons, causando um desequilíbrio de portadores de carga neste dispositivo.

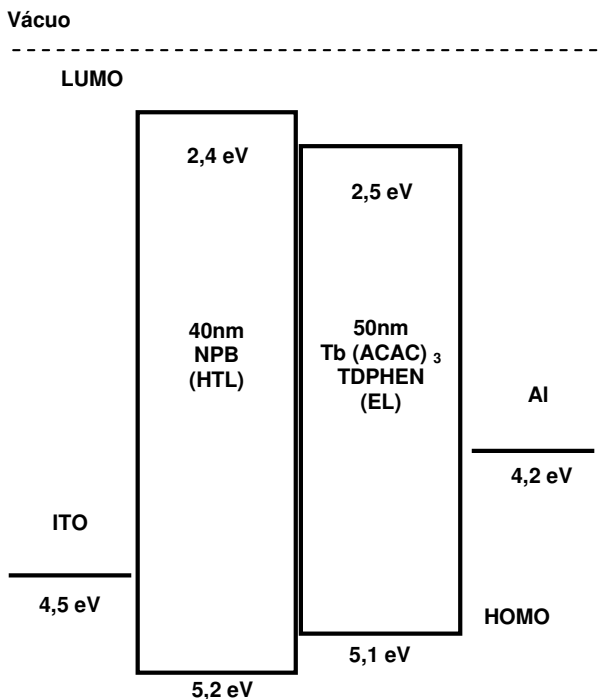


Figura 4. 10 - Diagrama de energia do dispositivo I.

4.4 COMPLEXO Tb(ACAC)₃TDPHEN: CBP: CAMADA EMISSORA

Vários trabalhos têm demonstrado que a eficiência pode ser aumentada através de OLEDs onde os complexos de TR^{3+} atuam como dopante em molécula Host na camada emissora, ou seja, através de OLEDs codepositados ou dopados [59,60], minimizando o mecanismo de *quenching* em dispositivos semelhantes aos estudados anteriormente.

Com base nesse argumento, decidimos fabricar OLEDs variando a concentração do complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN (dopante) em uma molécula Host de CBP. Com isso, pode-se encontrar uma concentração adequada para o complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN na camada emissora, permitindo uma otimização no espectro de EL do dispositivo I.

4.4.1 OLEDs dopados com variação de concentração

Com a finalidade de encontrar uma concentração adequada para o complexo $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$ na camada emissora, foram fabricados OLEDs contendo as seguintes estruturas, conforme a Fig. 4.11 :

- A. ITO/CuPc(150nm)/NPB(40nm)/0% $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$: CBP(50nm)/Al(150nm)
- B. ITO/CuPc(150nm)/NPB(40nm)/5% $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$: CBP(50nm)/Al(150nm)
- C. ITO/CuPc(150nm)/NPB(40nm)/7,6% $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$: CBP(50nm)/Al(150nm)
- D. ITO/CuPc(150nm)/NPB(40nm)/15% $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$: CBP(50nm)/Al(150nm)
- E. ITO/CuPc(150nm)/NPB(40nm)/30% $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$: CBP(50nm)/Al(150nm)

onde as espessuras de cada camada, em nanômetros, estão entre parênteses. O ITO e o Al correspondem ao ânodo e ao cátodo, respectivamente. Todas as camadas foram sequencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de ITO, sem quebra de vácuo, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no capítulo 3. Nota-se que a camada emissora contém dois materiais orgânicos, o complexo $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$ e o CBP, que são depositados simultaneamente, dando origem ao termo co-depositado ao OLEDs.

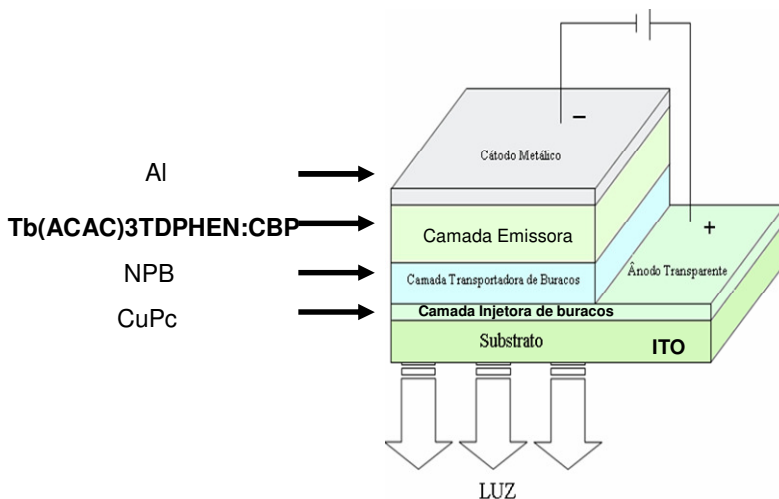


Figura 4. 11 - Estrutura esquemática dos dispositivos dopados com o complexo Tb(ACAC)3TDPHEN.

A Fig. 4.12 apresenta os espectros de eletroluminescência dos dispositivos dopados A-E para diversas tensões aplicadas. Pode-se observar à medida que diminuímos a concentração do complexo de Tb^{3+} dentro da matriz de CBP, por exemplo, de 30% para 5%, estamos aumentando a distância entre os íons, para tentar evitar os mecanismos que envolvem perda de energia não-radiativa (como o mecanismo de Dexter ou cruzamento intersistema) provocada pela absorção por um outro centro luminescente na mesma faixa de comprimento de onda da emissão do primeiro. Consequentemente percebe-se que ocorreu uma minimização dos mecanismos que provocavam o *quenching* da emissão luminescente do complexo de Tb^{3+} resultando no aparecimento das bandas de emissão estreitas do íon de Tb^{3+} . Comparando os espectros de EL percebe-se que as emissões características do complexo se tornam mais definidas para os dispositivos contendo uma menor quantidade de complexo dopante, resultando num deslocamento do comprimento de onda dominante para a região do verde, como pode ser visto no diagrama do CIE, da Fig. 4.13.

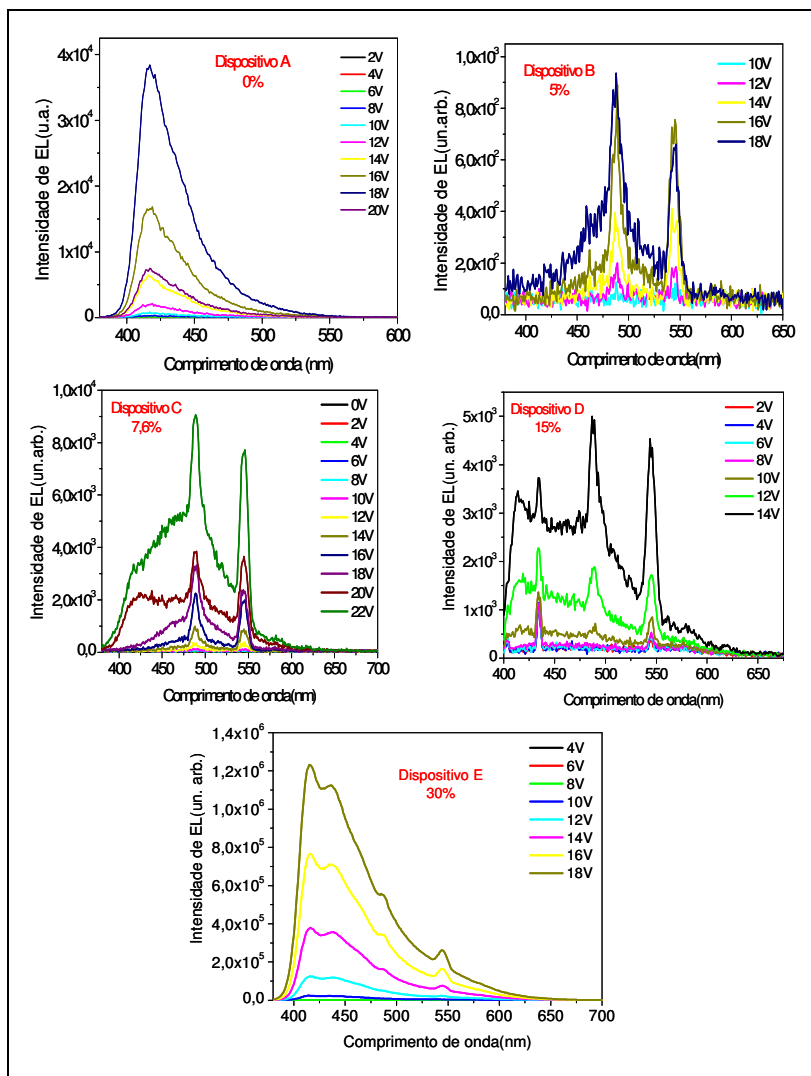


Figura 4. 12 - Espectros de eletroluminescência dos dispositivos dopados A-E para diversas tensões aplicadas.

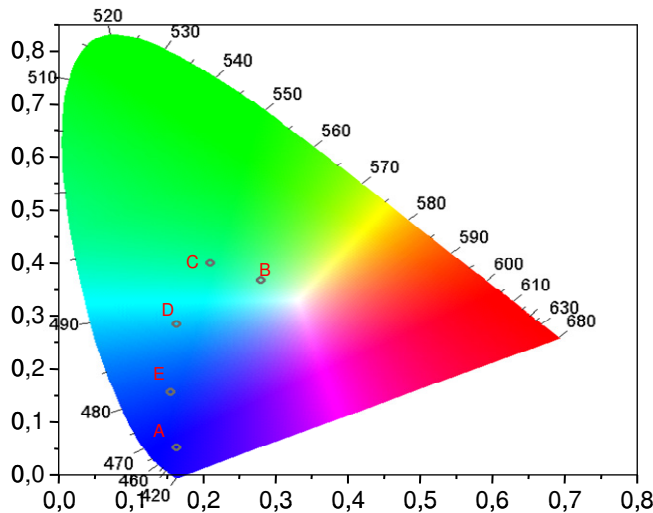


Figura 4. 13 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para os dispositivos dopados A-E.

A tabela 4.2 apresenta os valores das coordenadas (X,Y) e a cor emitida para dispositivos dopados A-E.

Tabela 4. 2 - os valores das coordenadas (X,Y) e a cor emitida para dispositivos dopados A-E.

	Concentração	(X,Y)	Cor
Dispositivo A	0% Tb(ACAC) ₃ TDPHEN	(0,17; 0,06)	Azul
Dispositivo B	5% Tb(ACAC) ₃ TDPHEN	(0,29; 0,37)	Verde Claro
Dispositivo C	7,6% Tb(ACAC) ₃ TDPHEN	(0,22; 0,40)	
Dispositivo D	15 % Tb(ACAC) ₃ TDPHEN	(0,17; 0,29)	Ciano
Dispositivo E	30% Tb(ACAC) ₃ TDPHEN	(0,16; 0,16)	Azul

Com base nos espectros de EL e na tabela 4.3, pode-se observar que o dispositivo C é o único que possui a cor de emissão verde, apesar de não conter o grau de pureza desejado. Por isso, a concentração de 7,6% do dopante foi escolhida como a mais adequada para ser otimizada.

Nota-se, também que este dispositivo possui uma banda larga de eletroemissão abaixo dos picos do Tb³⁺. Novamente percebe-se a eletroemissão do NPB, em torno de 435nm que fica evidente para uma

tensão de 20V, e a existência de outra banda larga de emissão EL, que pode ser resultado de bandas de emissão sobrepostas.

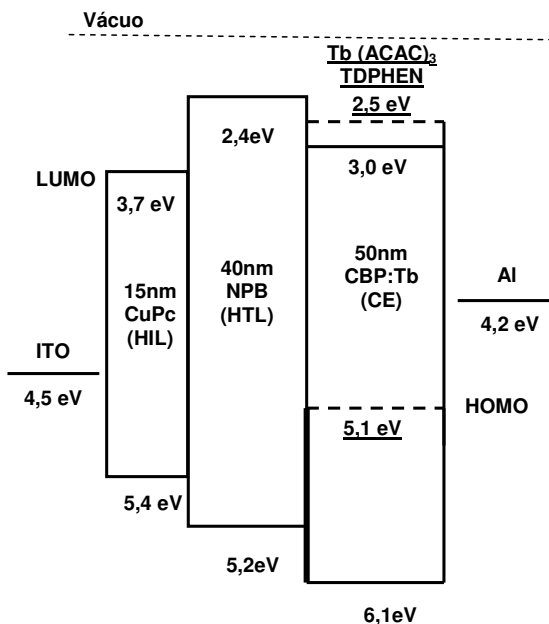


Figura 4. 14 - Esquema do diagrama de nível de energia dos dispositivos dopados.

A Fig. 4.14 mostra o diagrama de nível de energia para qualquer um dos dispositivos dopados (pois eles possuem a mesma estrutura, modificando somente a variação da concentração do dopante), com o alinhamento relativo dos níveis HOMO e LUMO de cada camada. O LUMO do complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN é 2,5 eV, que é menor do que o do CBP (3,0 eV), fazendo com que os elétrons injetados dentro da camada emissora possam ser facilmente aprisionados pelo complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN. Por outro lado, temos que o HOMO do complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN é 5,1 eV, menor do que o do CBP (6,1 eV), fazendo com que os buracos transportados pela camada de NPB possam ser facilmente aprisionados no complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN. Assim, os elétrons e os buracos podem ficar aprisionados no complexo Tb(ACAC)₃TDPHEN. Nota-se que este processo de aprisionamento de portadores de cargas imposto pela matriz de CBP permite um maior controle da região de recombinação dentro da camada emissora, quando

comparado com a liberdade dos portadores de carga no dispositivo I.

Portanto, os portadores de carga aprisionados no complexo é o principal mecanismo de eletroluminescência. Considerando que o NBP possui um nível LUMO muito próximo ao nível LUMO do $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$, alguns portadores de carga aprisionados no $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$ podem ser libertados e uma parte dos éxcitons pode formar no NPB, assim ocorrendo sua eletroemissão. Esta eletroemissão demonstra que o mecanismo de transferência de energia não é tão eficiente como o esperado, apresentando bandas indesejáveis que aparecem nos dispositivos. Entretanto, pode-se observar um avanço significativo no mecanismo de EL desses dispositivos dopados em relação ao dispositivo I. A Fig. 4.15 mostra um esquema do mecanismo de emissão do sistema dopado $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$: CBP.

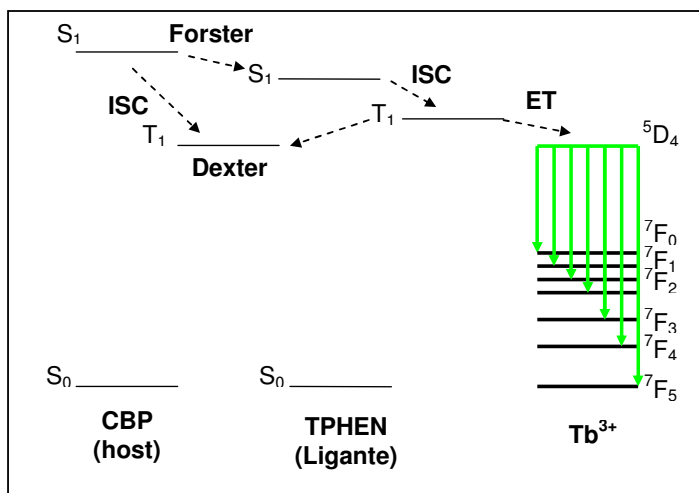


Figura 4.15 - Esquema do mecanismo de emissão do sistema dopado $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$: CBP. S_1 = estado excitado singlete, T_1 = estado excitado tripleto, ISC= cruzamento intersistema, ET=Transferência de energia.

No processo de EL, as energias dos éxcitons provenientes da recombinação direta de buracos e elétrons são principalmente absorvidas pelo ligante TDPHEN do complexo de Tb^{3+} , originando estados singletos e tripleto excitados. Enquanto isso, uma parte de éxcitons formado dentro do CBP dá origem aos estados singlete e tripleto excitados. No estado excitado singlete S_1 do CBP pode ocorrer dois decaimentos não-radiativos: i) o estado excitado singlete S_1 do CBP podem decair para o estado excitado singlete S_1 do ligante TDPHEN

($S_1 \rightarrow S_1$), essa transferência é denominada de mecanismo de Forster (interação dipolar de longa distância) ou ii) o estado excitado singleto S_1 do CBP pode decair para o seu estado excitado tripleto T_1 ($S_1 \rightarrow T_1$) através de um decaimento não-radiativo chamado de cruzamento intersistema. O estado excitado singleto S_1 do ligante TDPHEN pode decair para o seu o estado excitado tripleto T_1 ($S_1 \rightarrow T_1$), através de cruzamento intersistema. Em seguida, o estado excitado tripleto T_1 do ligante TDPHEN pode decair de duas formas: i) não - radiativamente para o estado excitado tripleto T_1 do CBP, essa transferência é denominada de mecanismo de Dexter (interação a distâncias curtas, envolvendo trocas de elétrons) ou ii) através de uma transferência de energia intramolecular ET (decaimento radiativo) para o estado excitado 5D_4 do íon central de Tb^{3+} , emitindo as bandas espectrais correspondentes a transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ ($j=0,1,2,3,4,5$).

A Fig. 4.16 mostra as curvas características de Luminância vs Densidade de corrente dos dispositivos dopados A-E. Comparando as curvas dos dispositivos B-E nota-se que sua intensidade máxima aumenta com a concentração do dopante. Possuindo os seguintes valores: em uma densidade de corrente de $0,0641 \text{ A/cm}^2$ é observada uma luminância máxima de $7,9810^{-6} \text{ Cd/cm}^2$; em uma densidade de corrente de $0,0643 \text{ A/cm}^2$ é observada uma luminância máxima de $6,0610^{-6} \text{ Cd/cm}^2$; em uma densidade de corrente de $0,124 \text{ A/cm}^2$ é observada uma luminância máxima de $3,2810^{-4} \text{ Cd/cm}^2$ e em uma densidade de $0,0848 \text{ A/cm}^2$ é observada uma luminância máxima de $0,00765 \text{ Cd/cm}^2$; respectivamente. Este comportamento não era esperado, pois o CBP é considerado um material bipolar. Entretanto, sabe-se que os ligantes contendo o grupo tiadiazol são excelentes condutores orgânicos [42], assim, quando abaixamos a concentração do complexo de Tb^{3+} estaremos reduzindo a quantidade destes condutores.

O dispositivo com concentração de 5% mostra-se mais eficiente com relação à pureza de cor, exibindo uma emissão na cor verde mais próxima do íon de Tb, no entanto, apresenta a menor luminância entre todos os outros dispositivos. Enquanto, o dispositivo com concentração de 30% mostra-se mais eficiente na luminância, apresentando uma emissão na cor azul, ou seja, com relação à pureza de cor é o mais impuro.

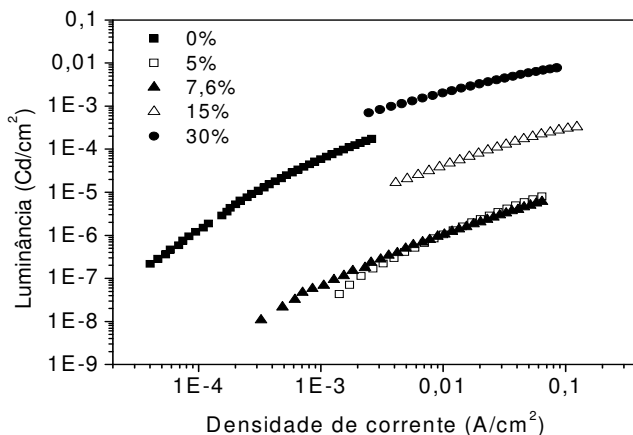


Figura 4.16 - Curvas características de Luminância vs Densidade de corrente dos dispositivos dopados A-E.

Na Fig. 4.17 são mostradas as curvas eficiência vs densidade de corrente (esquerda) e a curva de eficiência vs concentração do dopante (direita) para os dispositivos A-E. Nestas curvas podemos notar que os dispositivos tornam-se mais eficientes com o aumento da concentração. Este comportamento fica evidente na curva da direita. O dispositivo E é o mais eficiente, possuindo uma eficiência máxima de 0,72 cd/A em uma densidade de corrente de 0,50 A/cm², em seguida, temos o dispositivo D com uma eficiência máxima de 2,610⁻⁵ cd/A em uma densidade de corrente de 0,12 A/cm². Posteriormente, temos os dispositivos C e B, com eficiência máxima de 9,410⁻⁵ e 1,210⁻⁴ cd/A em torno de uma densidade de corrente de 0,06 A/cm², respectivamente.

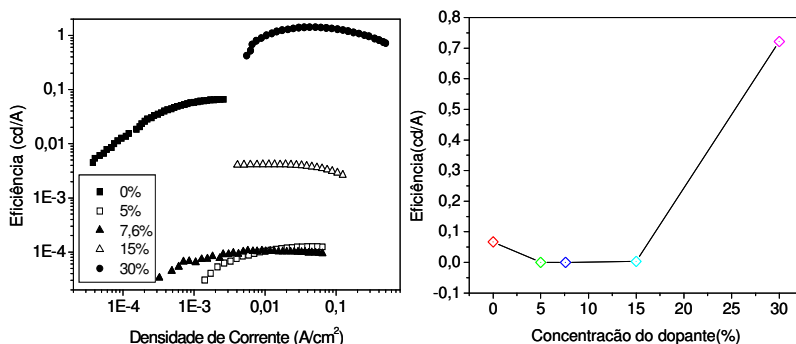


Figura 4.17 - Curvas de Eficiência vs Densidade de corrente (esquerda) e a curva de Eficiência vs Concentração do dopante (direita) para os dispositivos A-E.

4.4.2 OLEDs dopado com 7,6% de Tb(ACAC)₃TDPHEN

Após encontrar a concentração mais adequada de dopante na matriz de CBP, podemos começar o processo de otimização da estrutura do dispositivo C, cuja estrutura era ITO/NPB(40nm)/7,6% Tb(ACAC)₃TDPHEN:CBP(50nm)/Al(150nm). A partir desta estrutura, foram construídos mais quatro dispositivos, com suas respectivas espessuras, em nanômetros, entre parênteses:

- 1) ITO/CuPc(10nm)/NPB(30nm)/7,6%Tb(ACAC)₃TDPHEN:CBP(50nm)/BCP(15nm)/Alq₃(15nm)/Al(150nm)
- 2) ITO/CuPc(10nm)/MTCD(30nm)/7,6%Tb(ACAC)₃TDPHEN:CBP(40nm)BCP(15nm)/Alq₃(15nm)/Al(150nm)
- 3) ITO/CuPc(10nm)/MTCD(30nm)/7,6%Tb(ACAC)₃TDPHEN:CBP(40nm)/Alq₃(15nm)/Al(150nm)
- 4) ITO/CuPc(10nm)/MTCD(30nm)/7,6%Tb(ACAC)₃TDPHEN:CBP(40nm)/Al(150nm)

No dispositivo 1 pode-se perceber que foram inseridas: uma camada BCP com o objetivo de bloquear os buracos, impedindo que eles cheguem na camada de Alq₃ e consequentemente, evitar a eletroemissão proveniente da camada de Alq₃ e outra camada de Alq₃ para melhorar o transporte de elétrons dentro do dispositivo. Apesar desse dispositivo ser mais impuro que o dispositivo C, conforme percebe-se no aumento da banda de eletroemissão do NPB (centrada em 435nm) e um aumento da outra banda larga de emissão existente entre os picos de emissão do Tb³⁺, houve uma melhora em seu mecanismo de transporte, resultando num aumento da intensidade de emissão ($\sim 10^5$) quando comparado com o dispositivo C ($\sim 10^4$), conforme mostra a Fig. 4.18. O aumento dessa banda larga pode ser proveniente de uma sobreposição das bandas de emissão EL do Alq₃ e do ligante TDPHEN.

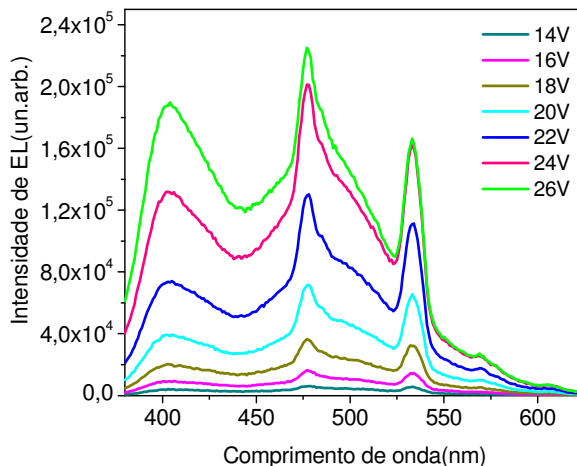


Figura 4. 18 - Espectro de EL do dispositivo 1 dopado com 7,6% Tb(ACAC)₃TDPHEN:CBP.

No dispositivo 2, foi substituído o transportador de buracos NPB pelo MTCD, para evitar a eletroemissão provocada pela proximidade das bandas de emissão do NPB e do complexo de Tb³⁺. O MTCD não apresenta bandas de emissão EL na região espectral do visível [66]. No espectro de EL desse dispositivo (Fig. 4.19), pode-se observar que a banda de emissão EL do NPB desapareceu, restando somente à banda larga que seria uma sobreposição das bandas de emissão EL do Alq₃ e do ligante TDPHEN.

No dispositivo 3, foi removida a camada bloqueadora de buracos, o BCP, pois não foi verificada nenhuma banda de emissão EL do MTCD. Na Fig. 4.20 pode-se facilmente observar um aumento dos picos de emissão do Tb³⁺ em relação aos dispositivos anteriores, mas a banda larga que seria uma sobreposição das bandas de emissão EL do Alq₃ e do ligante TDPHEN ainda está aparecendo. Nota-se também a existência de uma outra banda em torno de 430 nm, que sabemos que não é o MTCD. Esta nova banda larga pode ser proveniente do CuPc, visto que foi retirada a camada de BCP.

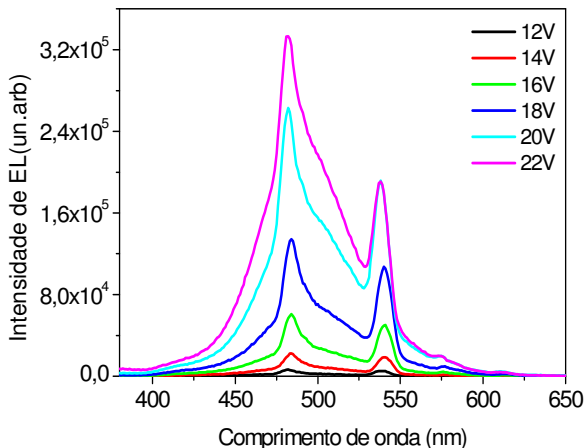


Figura 4. 19 - Espectro de EL do dispositivo 2 dopado com 7,6% $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN:CBP}$.

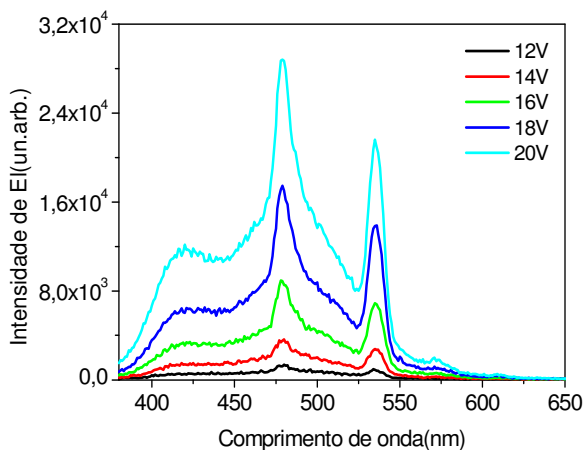


Figura 4. 20 - Espectro de EL do dispositivo 3 dopado com 7,6% $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TPHEN:CBP}$.

A Fig. 4.21 apresenta o espectro de EL do dispositivo 4, onde foi removida a camada transportadora de elétrons, o Alq_3 , pois sua emissão EL apareceu em todos dispositivos dopados anteriores. Com a eliminação dessa contribuição, obteve-se um espectro de EL muito parecido com o observado no espectro de FL (Fig. 4.2), exceto pelo aparecimento da banda de eletrofosforescência da emissão do ligante

TDPHEN, confirmado a seguir com utilização do complexo de Gd^{3+} . A obtenção deste dispositivo representa o ponto mais importante desse trabalho, onde ficou evidente a enorme evolução nos espectros de EL dos dispositivos fabricados, partindo do espectro de EL do dispositivo I que é composto por duas bandas largas responsáveis por uma emissão laranja para este espectro EL que consiste na emissão quase pura do térbio, ou seja, modificando a arquitetura do dispositivo alcançamos o objetivo de obter emissão verde deste complexo.

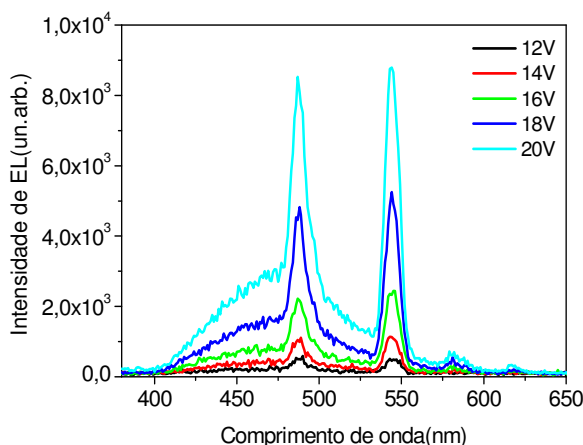


Figura 4. 21 - Espectro de EL do dispositivo 4 dopado com 7,6% $Tb(ACAC)_3TDPHEN:CBP$.

Para confirmar a eletrofosforescência do ligante TDPHEN, seguimos o mesmo procedimento utilizado no dispositivo bicamada I. Porém agora, o complexo de Gd^{3+} , $Gd(ACAC)_3TDPHEN$, foi utilizado como dopante dentro da matriz CBP. O mecanismo de eletrofosforescência do ligante TDPHEN nesses dispositivos dopados é muito similar ao processo descrito na Fig. 4.15. Diferem somente em seu último estágio, onde o estado excitado tripleto T_1 do ligante TDPHEN decai radiativamente para o seu estado fundamental singlete S_0 ($T_1 \rightarrow S_0$).

Na Fig. 4.23, é apresentado um diagrama CIE dos dispositivos 1-4 e do dispositivo C. Pode-se verificar que apesar das modificações realizadas na arquitetura desses dispositivos, que resultaram no desaparecimento de algumas bandas de emissão que apareciam no dispositivo C, não se obteve uma emissão de cor verde pura. Conforme pode ser ainda confirmado pela fotografia da Fig. 4.24 do dispositivo 4

(com área de 4mm^2), possuindo a seguinte coordenada para o CIE $X=0,17$ e $Y=0,39$.

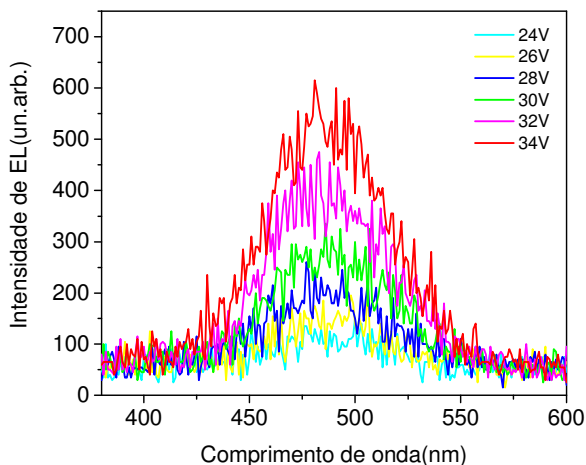


Figura 4. 22 - Espectro de eletroluminescência do complexo $[\text{Gd}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}]$ para um dispositivo contendo a mesma estrutura do dispositivo 4.

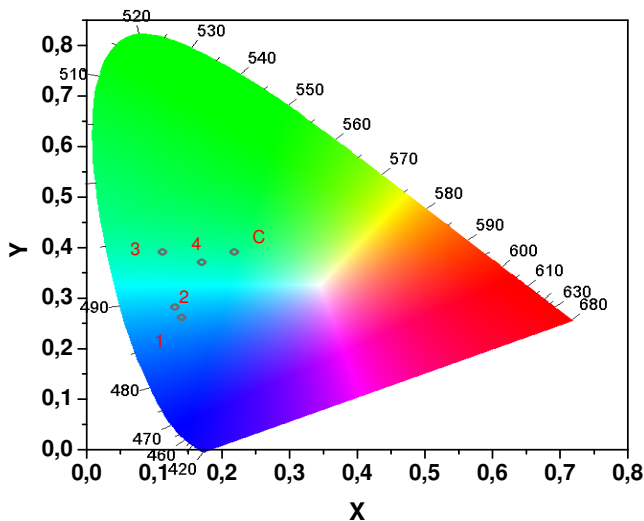


Figura 4. 23 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para os dispositivos dopados 1-4 e do dispositivo C.

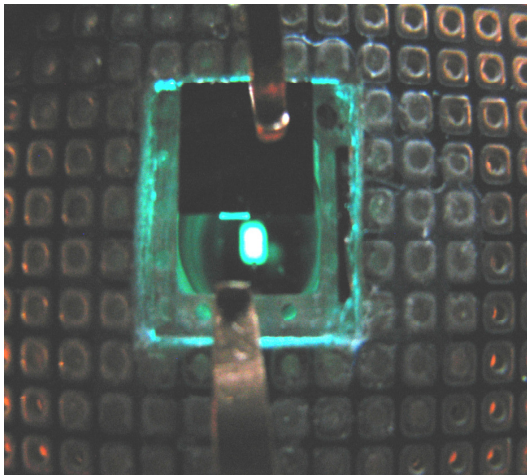


Figura 4. 24 - Fotografia do dispositivo 4 dopado com 7,6% Tb(ACAC)₃TPHEN:CBP, com uma área de 4mm².

4.5 GRUPO II: COMPLEXO EU(TTA)₃TDPHEN

4.5.1 Fotofísica

As propriedades óticas do complexo Eu (TTA)₃TDPHEN foram investigadas através de análise dos espectros de absorção de UV-visível e fotoluminescência em filmes finos depositados termicamente em alto vácuo, a temperatura ambiente.

A Fig. 4.25, mostra o espectro de absorção do complexo Eu(TTA)₃TDPHEN, onde pode-se observar seus picos de absorção característicos, localizados em 267nm e 385nm.

O espectro de fotoluminescência de um filme fino de 50nm desse mesmo complexo, depositado termicamente sobre um substrato de quartzo, está representado na Fig. 4.26. No espectro de fotoluminescência foi possível identificar cinco transições características do íon de Eu³⁺, que exibem as seguintes faixas espectrais 579 (⁵D₀ → ⁷F₀), 590 (⁵D₀ → ⁷F₁), 612 (⁵D₀ → ⁷F₂), 650 (⁵D₀ → ⁷F₃) nm. Tendo como sua principal transição a ⁵D₀ → ⁷F₂(612), implicando na emissão monocromática, responsável pela cor vermelha.

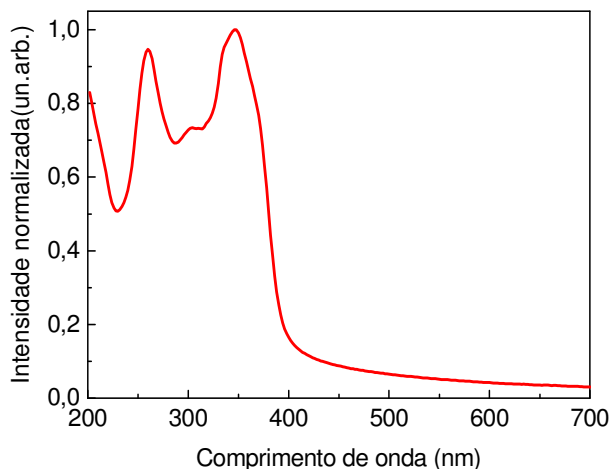


Figura 4. 25 - Espectro de absorção do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$.

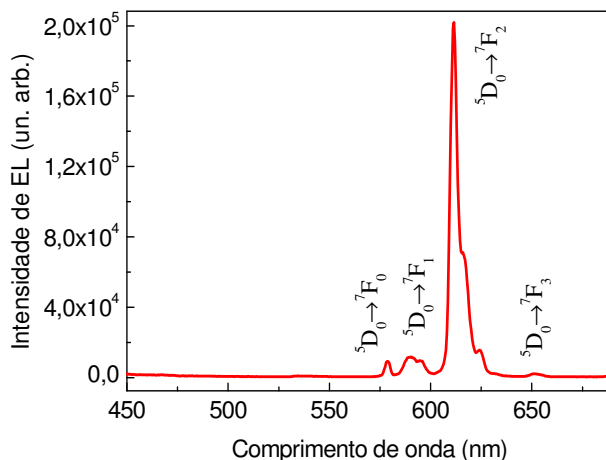


Figura 4. 26 - Espectro de fotoluminescência de um filme do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$.

As propriedades de fotoemissão exibidas pelo complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$, tornam estes materiais interessantes para a fabricação de dispositivos orgânicos eletroluminescentes. Por isso, decidimos investigar seu desempenho como camada emissora e transportadora de elétrons, simultaneamente, com o objetivo de conseguir um dispositivo monocromático emitindo no vermelho.

4.6 - COMPLEXO $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$: CAMADA EMISSORA E TRANSPORTADORA DE ELÉTRONS

Os dispositivos foram construídos usando-se uma heterojunção entre dois materiais orgânicos, o NPB como camada transportadora de buracos e o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$ atuando simultaneamente como camada emissora e transportadora de elétrons, apresentando a seguinte estrutura ITO/NPB (40nm) / $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$ (50nm) / Al (150nm), onde o ITO e Al atuam como eletrodo positivo e negativo, respectivamente. Todas as camadas foram sequencialmente depositadas em ambiente de alto vácuo por deposição térmica sobre substratos de ITO, seguindo-se os mesmos procedimentos descritos no capítulo 3.

A Fig. 4.27 mostra o espectro de eletroluminescência de um OLED bicamada em função da tensão aplicada e sua curva I vs V característica. Nota-se que a intensidade da luz emitida aumenta quase que linearmente como o aumento da tensão aplicada. Observa-se ainda a existência de duas bandas de emissão sobreposta com as bandas estreitas de emissão do íon de Eu^{3+} . A primeira banda foi identificada como sendo do NPB, enquanto que a segunda, acreditamos que sejam bandas oriundas da eletrofosforescência do ligante TDPHEN, lembrando que este ligante também está coordenado ao íon de Tb^{3+} e sua emissão apareceu em todos os espectros de EL dos dispositivos fabricados. Entretanto, este precisaria de uma nova síntese de um complexo de Gd^{3+} contendo os ligantes TTA e o TDPHEN. Com isso, poderia confirmar com precisão este argumento. O surgimento dessas bandas indesejadas e espúrias provoca dissipações de energia dentro do dispositivo, devido a um ineficiente processo de transferência de energia do estado excitado tripleto do ligante para o íon de terra-rara central, o Eu^{3+} .

No mesmo gráfico foi inserida a curva de I vs V característica de um OLED. O dispositivo ligou com uma tensão alta, em torno de 16V e funcionou num curto intervalo de tensão de 16 a 27V, indicando um possível problema no transporte de cargas ou na arquitetura do dispositivo fabricado.

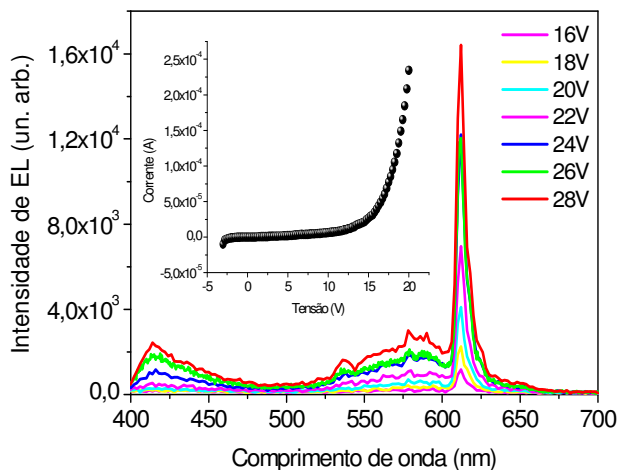


Figura 4. 27 - Espectro de EL do dispositivo bicamada de complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$.

O aparecimento dessas bandas de emissão indesejadas resulta em uma cor de emissão impura do dispositivo, conforme mostra o diagrama CIE (Fig. 4.28) onde $X=0,44$ e $Y=0,33$ para o círculo.

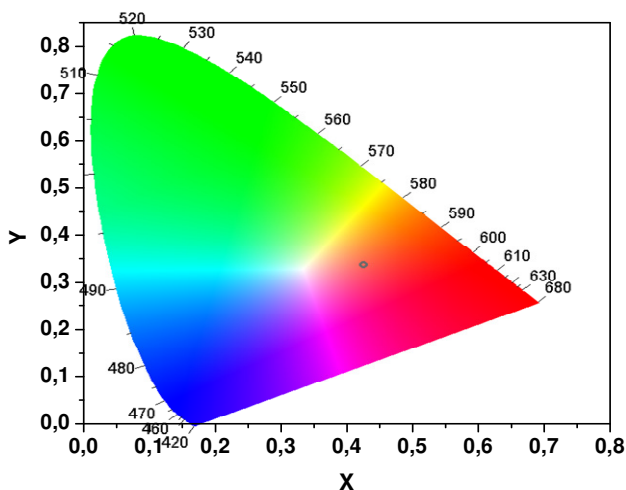


Figura 4. 28 - Diagrama de Cromaticidade (X,Y) CIE para o dispositivo , $X = 0,44$ e $Y = 0,34$ (círculo).

Através de uma fotografia pode-se perceber que o dispositivo possui uma emissão fraca, apesar de se tratar de uma área de $0,5 \text{ mm}^2$ (Fig. 5.29).

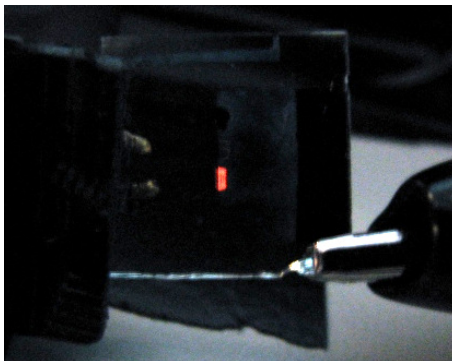


Figura 4. 29 - Fotografia de um dispositivo fabricado como complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$.

Os valores dos níveis de energia HOMO e LUMO do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$ foi retirado da referência [42]. Nela pode-se encontrar as técnicas experimentais necessárias para sua obtenção. Conforme a Fig. 4.30.

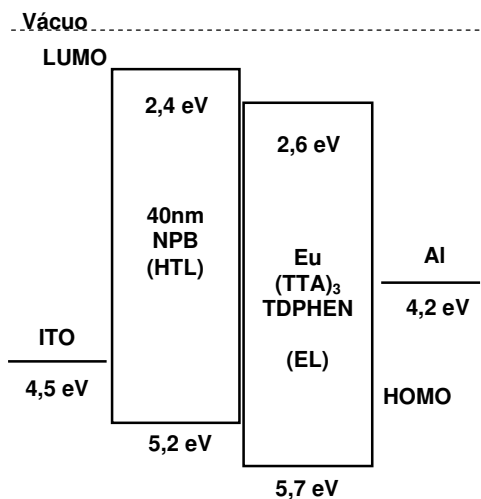


Figura 4. 30 - Diagrama de energia do dispositivo como complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}]$.

Em relação ao nível de vácuo (zero), o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$ possui um valor de HOMO de 5,7 eV, indicando uma pequena barreira (0,5 eV) para injeção de buracos a partir do HOMO do NPB que é usado como transportador de buracos. Essa barreira é de 1,2 eV abaixo do nível de Fermi do ITO. Por outro lado, existe uma barreira de torno de 1,6 eV entre o nível de Fermi do Alumínio e o LUMO do complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$. Essa diferença sugere que no dispositivo I os buracos são injetados mais facilmente que os elétrons.

Com base, nos resultados apresentados para este complexo, percebe-se que também existe a necessidade de um processo de otimização do dispositivo fabricado. Entretanto, diferentemente do complexo de Tb^{3+} , a eletroemissão vermelha esperada para o Eu^{3+} já foi observada mesmo para o dispositivo simples, o que mostra a potencialidade deste composto. Vale lembrar que este complexo também é inédito.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido nesta dissertação se coloca no âmbito da pesquisa das propriedades de materiais orgânicos moleculares para aplicações em dispositivos orgânicos eletroluminescentes, chamados OLEDs. Em particular, o trabalho foi centrado na utilização de dois grupos complexos β -dicetonatos de TR^{3+} que atuaram como camada emissora nos dispositivos. Estes grupos são compostos pelos complexos $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TDPHEN}$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$, respectivamente.

Através das técnicas espectroscópicas de absorção de UV-visível e emissão em filmes finos, a temperatura ambiente, pode-se observar que ambos os complexos apresentam alta absorção na região UV-Visível e exibem as bandas finas de emissão atribuídas às suas transições características. O espectro de PL do complexo $\text{Tb}(\text{ACAC})_3\text{TPHEN}$ apresentou somente as transições oriundas do estado emissor $^5\text{D}_4$ para os níveis $^7\text{F}_j$ ($j=6, 5, 4, 3$), com as seguintes faixas espectrais 488 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 546 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 584 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$), 619 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) nm, onde a transição hipersensível $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ é responsável pela cor de emissão verde. No espectro de PL do $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$ foi possível identificar cinco transições características do íon de Eu^{3+} , que exibem as seguinte faixas espectrais 579 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 590 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 612 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 650 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) 702 ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) nm. Tendo como sua principal transição a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, implicando na emissão monocromática, responsável pela cor vermelha.

Com base nessas excelentes propriedades espectroscópicas, decidimos partir para a fabricação dos dispositivos, onde foi utilizado um sistema de alto vácuo, que permitiu depositar termicamente, sem quebra de vácuo, os filmes orgânicos e metálicos de forma reprodutível e de boa qualidade.

No grupo I, inicialmente fabricamos um OLED usando uma heterojunção entre dois materiais orgânicos, o NPB como camada transportadora de buracos e o complexo $\text{Tb}(\text{TTA})_3\text{TDPHEN}$ atuando simultaneamente como camada emissora e transportadora de elétrons, onde o ITO e AL atuam como eletrodo positivo e negativo, respectivamente. Em seu espectro de EL pode-se notar a existência de duas bandas largas que originaram uma emissão de cor laranja, ao invés dos picos de emissão estreitos e bem definidos observados em seu espectro de PL. A primeira banda larga localizada em 435nm foi

identificada como sendo do NPB e a outra banda em torno de 590nm confirma (utilizando um complexo de Gd^{3+} contendo os mesmos ligantes) a eletrofosforescência do ligante TDPHEN. Apesar, do ineficiente mecanismo de transferência de energia dos estados tripleto do ligante para o íon de Tb^{3+} , o dispositivo apresentou uma baixa voltagem de operação necessária para ser ligado, menor que 10V e intensa luminosidade ($\sim 10^6$).

Com o objetivo, de minimizar o decaimento radiativo do(s) ligante(s) presente neste tipo de dispositivo, e conseqüentemente, tornar o mecanismo de transferência de energia mais eficiente, fabricamos dispositivos dopados com diferentes concentrações (0%,5%,7,6%,15%,30%, o dispositivo anterior possui uma concentração de 100%) dentro de uma matriz de CBP. Com isso, estamos aumentando a distância entre os íons, para tentar evitar os mecanismos que envolvem perda de energia não-radiativa (como o mecanismo de Dexter ou cruzamento intersistema) provocada pela absorção de um outro centro luminescente na mesma faixa de comprimento de onda da emissão do primeiro. Consequentemente percebe-se que ocorreu uma minimização dos mecanismos que provocavam o *quenching* ou diminuição da eficiência da emissão luminescente do complexo de Tb^{3+} , resultando no aparecimento das bandas de emissão estreitas do íon de Tb^{3+} . Comparando os espectros de EL percebe-se que as emissões características do complexo se tornam mais definidas para os dispositivos contendo uma menor quantidade de complexo dopante, resultando num deslocamento do comprimento de onda dominante para a região do verde. O dispositivo C foi o único que possuiu a cor de emissão verde, apesar de não conter o grau de pureza desejado. Por isso, a concentração de 7,6% do dopante foi escolhida como a mais adequada para ser otimizada.

A partir de algumas mudanças (inserção de uma camada de Alq_3 , e substituição do NPB pelo MTCP, redução das espessuras das camadas, entre outras) provocadas na estrutura do dispositivo C, foi possível perceber o desaparecimento das bandas indesejáveis, restando somente à banda de emissão do ligante TDPHEN.

Neste ponto, pode-se perceber a fascinante evolução no espectro de EL, saindo de duas bandas extremamente largas para o surgimento dos picos estreitos de emissão do íon de Tb^{3+} sobrepostos com a banda do ligante TDPHEN, resultando em um deslocamento do comprimento de emissão da cor laranja para o verde. Esta certamente é a principal contribuição deste trabalho, onde através de mudanças na arquitetura do

dispositivo demonstramos que é possível obter a eletroemissão esperada para este complexo de Tb^{3+} . Durante este processo de otimização discutimos os parâmetros relevantes e os fenômenos físicos envolvidos.

Por outro lado, foi observado que suas correntes elétricas são extremamente baixas, ao custo de tensões altas, resultado em dispositivos muito resistivos. Esta resistividade alta indica possível problema no transporte de cargas ou na arquitetura dos dispositivos. Este comportamento não era esperado e ainda está sendo investigado, pois o CBP é considerado um material bipolar. Entretanto, sabe-se que os ligantes contendo o grupo tiadiazol são excelentes condutores orgânicos [42], assim, acreditamos que quando abaixamos a concentração do complexo de Tb^{3+} estamos reduzindo esses condutores orgânicos.

No Grupo II, fabricamos um OLED onde o complexo $Eu(TTA)_3TDPHEN$ atua simultaneamente como camada emissora e transportadora de elétrons com a finalidade de obter um dispositivo monocromático na região do vermelho.

No espectro de EL desse OLED, observa-se a existência de duas bandas de emissão sobreposta com as bandas estreitas de emissão do íon de Eu^{3+} . A primeira banda foi identificada como sendo do NPB, enquanto que a segunda, acreditamos que sejam bandas oriundas da eletrofosforescência do ligante TDPHEN, lembrando que este ligante também está coordenado ao íon de Tb^{3+} e sua emissão apareceu em todos os espectros de EL dos dispositivos fabricados. Entretanto, este precisaria de uma nova síntese de um complexo de Gd^{3+} contendo os ligantes TTA e o TDPHEN, para confirmar com precisão este argumento. O surgimento dessas bandas indesejadas e espúrias demonstra o acontecimento de decaimentos não-radiativos dentro do dispositivo, devido a um ineficiente processo de transferência de energia do estado excitado tripleto do ligante para o íon de terra-rara central, o Eu^{3+} .

Vale enfatizar que o grande mérito deste projeto é a união de pesquisadores de diversas áreas focados num mesmo tema, ampliando assim a potencialidade dos trabalhos realizados, onde demonstramos a aplicabilidade de materiais inéditos sintetizados pelo grupo do Prof. Hugo Gallardo (QMC-UFSC). Neste processo, a colaboração com o Inmetro e PUC/Rio através do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) foi essencial para utilização da estrutura adequada no desenvolvimento dos OLEDs. Desta forma, caminhamos no sentido de criar conhecimento e desenvolver ciência e tecnologia no nosso país.

Na sequência desse trabalho pretendemos estudar e caracterizar

as propriedades eletro-emissivas de complexos inéditos de Irídio (Ir), que serão sintetizados pelo grupo do Prof. Hugo Gallardo (QMC-UFSC). Este material atraiu interesse pela possibilidade de emitir todas as cores, dependendo dos ligantes associados, com isso possibilita inclusive a obtenção do OLED branco, apropriado para propósitos de iluminação. Portanto, o estudo com estes novos materiais pode trazer grandes contribuições científicas e tecnológicas à nossa sociedade.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Menozi and U. Krueger, Displays **20**, 3 (1999).
- [2] C. Tombling and M. Tillin, Synthetic Metals **122**, 209 (2001).
- [3] C.W. Tang and S.A. Van Slyke, Appl. Phys. Let. **51**, 913 (1987).
- [4] H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A. B. Holmes, Nature **347**, 539 (1990).
- [5] H.S. Xu, Z.Y. Cheng, V. Bharti, S.X. Wang and Q.M. Zhang, J. Appl. Poly. Sci. **75**, 945 (2000).
- [6] R. Gregorio, L.F. Malmonge, G.F.L. Ferreira, N.W. Santos and L.H.C. Mattoso, J. Appl. Poly. Sci. **87**, 752 (2003).
- [7] W.G. Quirino, Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos _dicetonatos de Terras-Raras, Tese de Doutorado, PUC-Rio (2007).
- [8] J.R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, A. Stocking, Science **273**, 884 (1996).
- [9] J. Kido, Y. Okamoto, Chem. Rev. **102**, 2357 (2002).
- [10] C.J. Liang, Z.R. Hong, X.Y. Liu, D.X. Zhao, D. Zhao, W.L. Li, J.B. Peng, J.Q. Yu, C.S. Lee, S.T. Lee, Thin Solid Films **359**, 14 (2000).
- [11] R. Reyes, C.F.B. da Silva, H.F. Brito, M. Cremona, Braz. J. Phys. **32-2B**, 535 (2002).
- [12] Q. Lin, C.Y. Shi, Y.J. Liang, Y.X. Zheng, S.B. Wang, H.J. Zhang, Synth. Met. **114**, 373 (2000).
- [13] G. Wang, Y. Ding, Y. Wei, Appl. Surf. Sci. **93**, 281 (1996).
- [14] R. Reyes, E.N. Hering, M. Cremona, C.F.B. da Silva, H.F. Brito, C.A. Achete, Thin Solid Films, **23**, 420-421 (2002).

- [15] Z. Hong, W. Li, D. Zhao, C. Liang, X. Liu, J. Peng, D. Zhao, *Synth. Met.* **104**, 165 (1999).
- [16] O.M. Khreis, W.P. Gillin, M. Somerton, R.J. Curry, *Org. Electron.* **2**, 122 (2001).
- [17] R.J. Curry, W.P. Gillin, *Synth. Met.* **35**, 111-112 (2000).
- [18] M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2042 (1963).
- [19] S. Miyata, H.S. Nalwa, Editor. Organic electroluminescent materials and devices. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, (1997).
- [20] Y. Hamada. *IEEE Transactions on Electron Devices.*, **44**, 1208 (1997)
- [21] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen. *J. Appl. Phys.*, **65**, 3610–3616 (1989).
- [22] M. Wohlgenannt, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha, Z. V. Vardeny, *Nature.*, **411**, 617–617 (2001).
- [23] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999)
- [24] H. Tang, F. Li, J. Shinar. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2560–2562 (1997).
- [25] J. Kido, T. Matsumoto. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2866–2868 (1998).
- [26] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Physical Review B*, **60**, 14422 (1999)
- [27] S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, H.-E. Lee, C. Adachi, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E.J. Thompson, *Am. Chem. Soc.* **123**, 4304 (2001).
- [28] C. Adachi, M.A. Baldo, S.R. Forrest, *J Appl Phys*, **87** (11), 8049 (2000).

- [29] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, *Nature*, **356**, 47–49 (1992).
- [30] T. Nagamoto, Y. Maruta, O. Omoto, *Thin Solid Films.*, **192**, 17–25 (1990).
- [31] T. Kawashima, H. Matsui, N. Tanabe, *Thin Solid Films.*, **445**, 241–244 (2003).
- [32] N. W. Schmidt, T. S. Totushek, W. A. Kimes, D. R. Callender, J. R. Doyle, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5514–5521 (2003).
- [33] Y. Wu, C. H. M. Maree, R. F. Haglund Jr., J. D. Hamilton, M. A. Morales Paliza, M. B. Huang, L. C. Feldman, R. A. Weller, *J. Appl. Phys.*, **86**, 991–994 (1999).
- [34] O. Marcovitch, Z. Klein, I. Lubezky, *Appl. Opt.*, **28**, 2792–2795 (1989).
- [35] J. K. Mahon, T. X. Zhou, P. E. Burrows, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Light-Emitting Diodes: Research, Manufacturing, and Applications*, Second SPIE Proceedings., **3279**, 87–92 (1998).
- [36] E.W. Forsythe, M.A. Abkowitz, Y. Gao, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3948 (2000).
- [37] M. Matsumura, K. Furukawa e Y. Jinde, *Thin Solid Films*, **33**, 196 (1998).
- [38] Z. Liu, J. Pinto, J. Soares, E. Pereira, *Synth. Met.* **122**, 177 (2001).
- [39] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft.
- [40] JONES, C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Porto Alegre: Bookman, (2002).
- [41] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. *Química Nova*, Vol. **28**, p. 111-117 (2005).
- [42] G. Conte, Síntese e caracterização de materiais funcionais contendo tiadiazol: materiais mesomórficos e complexos de lantanídeos, UFSC

(2009).

- [43] P.E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D.M. McCarty, S.R. Forrest, J.A. Cronin, M.E. Thompson, *J. Appl. Phys.* **79**, 7991 (1996).
- [44] M. Abkowitz, J.S. Facci, J. Rehm, *J. Appl. Phys.* **83**, 2670 (1998).
- [45] M.A. Guedes, Comportamento Fotoluminescente dos Ânions Complexos *Tetrakis* -dicetonatos) de íons de Terras Raras, USP, (2007).
- [46] R. Reyes, M. Cremona, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito, O.L. Malta, *Thin Solid Films*, **196**, 165 (2004).
- [47] S. Biju, D.B. Ambili Raj, M.L.P. Reddy, B.M. Kariuki, *Inorg. Chem.*, **45**, 10651 (2007).
- [48] H. Kanai, S. Ichinosawa, Y. Sato, *Synth. Met.*, **91**, 195–196 (1997).
- [49] ROUNDHILL, D. M. Photochemistry and photophysics of metal complexes, Plenum Press, Nova York (1994).
- [50] HÜFNER, S. Optical Spectra of transparent Rare Earth Compounds, Academic Press, Nova York (1978).
- [51] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, (1981).
- [52] T. Thoms, S. Okada, J. Chen, M. Furugori, *Thin Solid Films.*, **436**, 264–268(2003).
- [53] W.H. Watson, R.J. Williams, N.R. Stemple, *J. Inorg. Chem.*, **34**, 501 (1972).
- [54] H. Gallardo et al. / *Inorganic Chemistry Communications* **11**, 1292–1296 (2008).
- [55] SASSAKI C.A, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, USP (1989).
- [56] S. A. Campbell; The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication, Oxford University Press, (1996).

- [57] M. Cremona, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio (1999).
- [58] C. Adachi, M. Baldo, S.R. Forrest, *Thin Solid Films*, **10**, 363 (2000).
- [59] W.G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, P.P. Lima, S.A. Junior, O.L. Malta, *Thin Solid Films* **23**, 494 (2006).
- [60] R. J. Curry, W.P. Gillin / *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**, 481(2001).